

MAY 25 1938

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT
VON
H. GEIGER

108. BAND. 11. UND 12. HEFT

MIT 53 TEXTFIGUREN

(ABGESCHLOSSEN AM 21. APRIL 1938)



VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1938

Die

Zeitschrift für Physik

erscheint zwanglos in einzelnen Heften; 12 Hefte bilden einen Band.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen. Die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft erhalten die Zeitschrift für Physik zu einem mit dem Vorstände der Gesellschaft vereinbarten Vorzugspreis geliefert.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht, und zwar bis zum 31. Dezember desjenigen Kalenderjahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Hieraus ergibt sich, daß grundsätzlich nur Arbeiten angenommen werden können, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Auch verpflichtet sich der Autor, die Arbeit nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen.

Manuskriptsendungen sind an die **Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstraße 22/24**, zu richten.

Die Autoren erhalten eine Fahrenkorrektur. Eine 2. (Umbruch-) Korrektur wird nur auf ausdrücklichen Wunsch übersandt, weil dadurch in der Regel das Erscheinen der Arbeit erheblich verzögert wird.

Autorkorrekturen, d. h. nachträgliche Textänderungen, werden, soweit sie 10% der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Weitere 125 Exemplare werden, falls bei Rücksendung der 1. Korrektur bestellt, gegen eine angemessene Entschädigung geliefert. Darüber hinaus gewünschte Exemplare müssen zum Bogennetttoppreise berechnet werden. Mit der Lieferung von Dissertationsexemplaren befaßt sich die Verlagsbuchhandlung grundsätzlich nicht; sie stellt jedoch den Doktoranden den Satz zur Aufertigung der Dissertationsexemplare durch die Druckerei zur Verfügung.

Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstraße 22/24.

Aufnahmebedingungen.

Nur solche Arbeiten können in die Zeitschrift für Physik aufgenommen werden, die den folgenden

Richtlinien

genügen:

1. Die Arbeit muß dem Gebiete der experimentellen oder theoretischen Physik angehören. Auch Arbeiten aus Nachbargebieten können aufgenommen werden. Ausgeschlossen sind jedoch Arbeiten mit rein mathematischem, astronomischem, mineralogischem oder chemischem Inhalt.

2. Die Einleitung der Arbeit soll den Leser in knappen Sätzen in die Vorgeschichte des Problems einführen. Je stärker ein Problem im Vordergrund des Interesses steht, desto kürzer kann die Einleitung gehalten werden.

3. Das Ziel der Arbeit muß schon in der Einleitung klar ausgesprochen werden. Es soll dabei auch ersichtlich sein, inwieweit die Erreichung des gesteckten Zieles einen im Rahmen der heutigen Physik wertvollen wissenschaftlichen Fortschritt bedeutet.

4. Die Beschreibung von Versuchsapparaten soll sich keinesfalls in technische Einzelheiten verlieren. Nur apparative Neuheiten von grundsätzlicher Bedeutung sind von Interesse. Die bildliche Wiedergabe von Apparaten soll durch schematische Zeichnung, nicht durch Photographie erfolgen.

5. Es ist fast immer ausreichend, von den Meßreihen ein typisches Beispiel herauszugreifen. An diesem Beispiel soll aber ersichtlich bzw. kontrollierbar sein, wie die Auswertung erfolgt ist, wie die Rechnungen durchgeführt wurden, welche Korrekturen angebracht sind usw.

6. Die Meßergebnisse sind *entweder* in Tabellen *oder* in Kurven wiederzugeben. Nur in Ausnahmefällen kann es gerechtfertigt sein, dasselbe Zahlenmaterial sowohl in Tabellen wie in Kurvenform zu veröffentlichen.

7. Die Lesbarkeit einer Arbeit gewinnt sehr, wenn die Figuren und Tabellen durch gut durchdachte Beschriftung an sich schon verständlich sind. Jedenfalls sollen alle Figuren und Tabellen mit Unterschriften bzw. Überschriften versehen sein.

8. In theoretischen Arbeiten sollen die mathematischen Ausführungen gerade so ausführlich veröffentlicht werden, daß der Leser die vom Verfasser überwundenen Schwierigkeiten nicht nochmals von neuem überwinden muß. Elementare Rechnungen dürfen nur ganz kurz angedeutet werden. In Zweifelsfällen empfiehlt es sich, Zwischenrechnungen als Anhang in kleinem Druck zu bringen.

9. Die Diskussion der Ergebnisse und die sonstigen allgemeinen Erörterungen sollen in ihrer Ausführlichkeit dem Umfang der in der Arbeit gewonnenen neuen Erkenntnisse entsprechen. Eine kurze Meßreihe berechtigt noch nicht dazu, einen großen Fragenkomplex lehrbuchartig aufzurollen.

10. Jede Arbeit muß in sich abgeschlossen sein. Arbeiten, welche allein auf einen Versuchsvorschlag oder nur auf eine Verbesserung von Meßverfahren oder Meßinstrumenten abzielen, können in der Regel nicht aufgenommen werden.

11. Dissertationen oder Habilitationsschriften können nicht in voller Breite aufgenommen werden. Nur solche Auszüge werden veröffentlicht, die den vorliegenden Richtlinien entsprechen. Die Auszüge sind in einer Fußnote als gekürzte Dissertation usw. zu kennzeichnen.

12. Am Kopf jeder Arbeit soll eine Inhaltsangabe in Kleindruck stehen. In diese Inhaltsangabe sollen vor allem die Punkte aufgenommen werden, welche der Verfasser als seine neuen Ergebnisse und damit als den durch seine Arbeit erzielten wissenschaftlichen Fortschritt ansieht.

Der Herausgeber: H. Geiger.

Eine Präzisionsmethode hoher Absolutgenauigkeit zur Bestimmung der Ultraschallgeschwindigkeiten in Flüssigkeiten *).

Von N. Seifen in Köln.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Januar 1938.)

Die von Hiedemann und Mitarbeiter entwickelte Sichtbarmachungsmethode zur Bestimmung der Schallgeschwindigkeiten in Flüssigkeiten wird zu einer Präzisionsmethode hoher Absolutgenauigkeit ausgearbeitet. Zur absoluten Bestimmung der Schallfrequenz wurde eine Frequenzmeßeinrichtung konstruiert, deren Genauigkeit durch eine einzige Leuchtnormale gewährleistet wird. Die Leuchtquarzfrequenz wird durch Frequenzteilung beliebig untersetzt, und man kann eine Absolutgenauigkeit der Frequenzmessung von weit besser als $5 \cdot 10^{-6}$ erreichen. Die zur Erzeugung der Schallwellen erforderliche Hochfrequenzwechselspannung wird von einem elektronengekoppelten Oszillator geliefert, der zur Erzielung einer großen Frequenzkonstanz in einen vollautomatisch arbeitenden Luftthermostaten eingebaut ist. Mit der so verbesserten Meßanordnung wird die Schallgeschwindigkeit verschiedener organischer Flüssigkeiten in Abhängigkeit von der Temperatur mit einer Absolutgenauigkeit von 6 bis $7 \cdot 10^{-5}$ bestimmt. Aus den gemessenen Werten wird der Temperaturkoeffizient für das Intervall von 23 bis 27° C berechnet.

Einleitung und Problemstellung. In dieser Arbeit wird über die Weiterentwicklung der Sichtbarmachungsmethode von Hiedemann¹⁾ und Mitarbeiter zu einer Präzisionsmethode hoher Absolutgenauigkeit berichtet. Bekanntlich fanden Debye und Sears²⁾ fast gleichzeitig mit Lucas und Biquard³⁾, daß eine von Ultraschallwellen durchsetzte Flüssigkeit als optisches Gitter wirkt. Debye und Sears benutzten diesen Beugungseffekt, um die Ultraschallgeschwindigkeiten zu bestimmen, indem sie die Gitterkonstante, die gleich der Ultraschallwellenlänge ist, aus den gemessenen Beugungswinkeln ermittelten. In dem bis jetzt benutzbaren Frequenzgebiet sind die Ultraschallwellengitter, deren Gitterkonstanten größenordnungsmäßig etwa 0,2 mm betragen, noch relativ grob und infolgedessen die erhaltenen Beugungswinkel noch recht klein. Aus der Überlegung heraus, daß man die Gitterkonstanten dieser groben Gitter durch direktes Ausmessen mittels Mikroskop und Komparator weit genauer

*) D. 38.

¹⁾ E. Hiedemann, *Ergebn. d. exakten Naturwiss.* **14**, 1935. — ²⁾ P. Debye, *Phys. ZS.* **33**, 849, 1932; P. Debye u. F. Sears, *Proc. nat. Acad. Sci. Wash.* **18**, 410, 1932. — ³⁾ R. Lucas u. P. Biquard, *Rev. d'Acoustique* **3**, 198, 1934; R. Lucas, *C. R. Acad. Sci., Paris* **202**, 1165, 1936.

bestimmen kann, versuchten Hiedemann und Mitarbeiter das Ultraschallwellengitter selbst sichtbar zu machen, um die Ultraschallwellenlänge direkt zu messen. Dies gelang zuerst in Flüssigkeiten und später auch in Quarz und anderen durchsichtigen Festkörpern.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, eine Präzisionsapparatur zur Absolutmessung von Schallgeschwindigkeiten in Flüssigkeiten aufzubauen, die auf dem Prinzip der Sichtbarmachung beruht. Die Apparatur sollte ferner gestatten, einen großen Frequenzbereich zu untersuchen, um damit nach Möglichkeit auch die aus theoretischen Gründen vermutete Schalldispersion auffinden zu können.

Von den bestehenden Methoden zur Bestimmung der Schallgeschwindigkeiten sollen nur kurz die neueren erwähnt werden. Hubbard und Loomis¹⁾ konnten das zuerst von Pierce²⁾ für Gase angegebene Interferometer so umändern und weiterentwickeln, daß es auch für Flüssigkeiten benutzt werden konnte, und sie erzielten damit eine recht gute Meßgenauigkeit. Die Maxima der Rückwirkungen wurden von Hubbard und Loomis an den auftretenden Frequenzänderungen festgestellt, die mittels eines Überlagerungsverfahrens recht genau gemessen werden konnten. Die Anordnung erwies sich in einem Frequenzgebiet von 40 bis 1500 kHz als brauchbar, und man kann bei genügender Sorgfalt eine Meßgenauigkeit von 0,06% erzielen. Wyss³⁾ zeigte, daß man beim akustischen Interferometer den Debye-Sears-Effekt als Resonanzindikator benutzen kann. Im Resonanzfall wird die Zahl der Beugungsspektren ein Maximum. Auf diese Weise soll sich eine Meßgenauigkeit von 0,02% erreichen lassen. Debye und Sears benutzten den von ihnen gefundenen Beugungseffekt zur Bestimmung der Schallgeschwindigkeit, indem sie die mit monochromatischem Licht an Ultraschallwellen erzeugten äquidistanten Beugungsordnungen in bekanntem Abstand vom Ultraschallwellengitter ausmaßen. In dem experimentell leicht zugänglichen Gebiet sind die Beugungswinkel noch recht klein, und können nur sehr schwer mit großer Genauigkeit bestimmt werden. Ihr günstigstes Arbeitsgebiet ist erst bei sehr hohen Frequenzen zu erwarten, bei denen aber erstens die Erzeugung von Ultraschallwellen vorläufig noch große experimentelle Schwierigkeiten bereitet, und zweitens wegen der stark anwachsenden Schallabsorption große Erwärmungen auftreten können, die eine hinreichende Temperaturkonstanz wohl kaum

¹⁾ J. C. Hubbard u. A. L. Loomis, J. opt. Soc. Amer. **17**, 295, 1928; Phil. Mag. VII. Folge **5**, 1177, 1928. — ²⁾ G. W. Pierce, Proc. Amer. Acad. Boston **60**, 271, 1925. — ³⁾ R. Wyss, Helv. phys. Acta **7**, 406, 1934.

zulassen dürften. Nach dieser Methode ist von Parthasarathy¹⁾ eine große Zahl von organischen Flüssigkeiten gemessen worden. Die hier mit dieser Methode erreichte Genauigkeit beträgt etwa 0,1%.

Da die vorliegende Arbeit eine Weiterentwicklung der von Hiedemann und Bachem²⁾ entwickelten, und von Bachem näher beschriebenen Anordnung bedeutet, ist es erforderlich, um die vorgenommenen Verbesserungen zu erkennen, die vorhergehende Arbeit hinsichtlich der Genauigkeit und der Fehlerquellen etwas näher zu diskutieren. Die bisherige Apparatur der Sichtbarmachungsmethode war unter ganz anderen Voraussetzungen entwickelt worden. Mit ihr sollten einige Probleme der Elektrolyttheorie gelöst werden, und zwar hauptsächlich die Konzentrationsabhängigkeit der Kompressibilität verdünnter Elektrolyte. Von Bachem und Hiedemann³⁾ wurde die Meßmethode soweit entwickelt, daß damit Relativmessungen an Elektrolyten mit einer Genauigkeit von 10^{-4} ausgeführt werden konnten. Über diese Messungen wurde von Bachem ausführlich berichtet, wobei er auch die verwendete Apparatur eingehend beschrieb. Für Absolutmessungen hatte die Apparatur eine Genauigkeit von rund 0,1%, wie schon Hiedemann und Bachem, die damit einige organische Flüssigkeiten gemessen hatten, berichtet haben. Die geringe Absolutgenauigkeit war dadurch verursacht, daß die Schallfrequenz nicht direkt gemessen wurde, sondern durch Kristallsteuerung des Oszillators festgelegt war.

Zur Verbesserung der Absolutgenauigkeit ist also eine Frequenzmeßeinrichtung erforderlich, die die Schallfrequenz mit sehr großer Genauigkeit zu bestimmen gestattet. Andererseits ist es notwendig, die Genauigkeit der zur Schallwellenlängenmessung verwendeten Komparatorspindel zu prüfen, und sie möglichst einer dauernden Kontrolle zu unterwerfen. Legt man die aus der Literatur größenordnungsmäßig bekannten Werte für den Temperaturkoeffizienten der Schallgeschwindigkeit zugrunde, so muß man zur Erzielung einer hohen Absolutgenauigkeit noch größeren Wert auf die Temperaturkonstanz innerhalb der Küvette legen, als es bei den in der Literatur beschriebenen Anordnungen der Fall ist, so daß sich durch die vorhandene Schallabsorption kein Temperaturgradient bilden kann. Aus einer durchgeführten Fehlerrechnung, bei der nur die Größe der systematischen Fehler, die dem Meßverfahren anhaften, untersucht und abgeschätzt wurde, ergab sich für eine (der Rechnung zugrunde gelegte)

¹⁾ S. Parthasarathy, Proc. Ind. Acad. Sci. (A) **2**, 497, 1935; **3**, 285, 482, 519, 1936. — ²⁾ E. Hiedemann, *Ergebn. d. exakten Naturwiss.* **14**, 1935. — ³⁾ Ch. Bachem u. E. Hiedemann, *ZS. f. Phys.* **94**, 68, 1935.

Absolutgenauigkeit des Frequenzmessers von $\pm 10^{-5}$ (die in Wirklichkeit jedoch weit besser als $\pm 5 \cdot 10^{-6}$ ist) und einen absoluten Fehler der Komparatorspindel von $\pm 10^{-4}$ cm bei 4 cm Meßlänge, die Absolutgenauigkeit der Meßanordnung zu rund $5,6 \cdot 10^{-5}$. Für diese Rechnung wurde ferner angenommen, daß die Schallwellenlänge durch Mittelung aus je 200 Streifen berechnet werden soll, wobei die Temperaturschwankungen innerhalb der Meßstrecke $\pm 1/100^\circ \text{C}$ nicht überschreiten sollen.

Die Beschreibung der entwickelten Meßmethode.

Die Frequenzmeßeinrichtung. Der Leuchtquarz. Als Frequenznormale wurde die von Giebe¹⁾ entwickelte gebundene Type eines Leuchtquarzes verwendet. Der Resonator besteht aus einem Quarzstäbchen, das im Innern eines mit verdünntem Gas gefüllten Glasgefäßes zwischen zwei Elektroden angeordnet ist. Das Stäbchen wird durch eine an die Elektroden angelegte Wechselspannung zu elastischen Schwingungen angeregt. Wenn die Frequenz der erregenden Wechselspannung mit einer seiner elastischen Eigenfrequenzen übereinstimmt, leuchtet das Gas in den Schwingungsknoten auf. Diese Leuchtnormale wurde für uns von der Physikalisch-Technischen-Reichsanstalt in ihrer dritten harmonischen Eigenschwingung auf besser als $5 \cdot 10^{-6}$ geeicht, und sie stellt den Ausgangspunkt für alle unsere Frequenzmessungen dar. Die Eichfrequenz beträgt 200066,9 Hz.

Der Leuchtquarzsender. Der Leuchtquarz sollte von einem Sender angeregt werden, dessen Frequenzkonstanz ebenfalls in der Größenordnung von $5 \cdot 10^{-6}$ liegt. Dieses wurde mit einem kristallgesteuerten Sender erreicht, dessen Anodenspannung stabilisiert war, und dessen Heizstrom einem Bleiakкумуляtor sehr großer Kapazität entnommen wurde. Als Steuerquarz wurde ein von der Firma Dr. Steeg & Reuter hergestellter Quarzoszillator in Variohalterung benutzt, dessen Frequenz durch Änderung des Luftspaltes etwa $1/100$ variiert werden kann. Seine Grundfrequenz beträgt etwa 100 kHz. Um Rückwirkungen auf den Oszillator vollkommen zu vermeiden, wurde der Anodenkreis auf die zweite Harmonische abgestimmt und an ihn eine Pufferstufe angeschlossen, die ebenfalls auf 200 kHz abgestimmt ist und als Arbeitskreis dient. Der Leuchtquarz, der zum schwachen Leuchten nur eine Hochfrequenzwechselspannung von 20 bis 25 Volt benötigt, wurde induktiv und aperiodisch an den Anodenkreis der Pufferstufe angekoppelt. In Fig. 1 ist die schematische Anordnung

¹⁾ E. Giebe u. A. Scheibe, ZS. f. Phys. **46**, 607, 1929; ZS. f. Hochfrequenztechnik **33**, 176, 1936; **35**, 165, 1931; Ann. d. Phys. **9**, 93, 1931.

des Leuchtquarzsenders und Frequenzteilers wiedergegeben. Der Frequenzbereich des Varioquarzes war so bemessen, daß die Leuchtquarzfrequenz etwa in der Mitte des Variationsbereiches liegt, und somit die Leuchtnormale auf maximale Helligkeit eingestellt werden kann. Von einer Antenne,

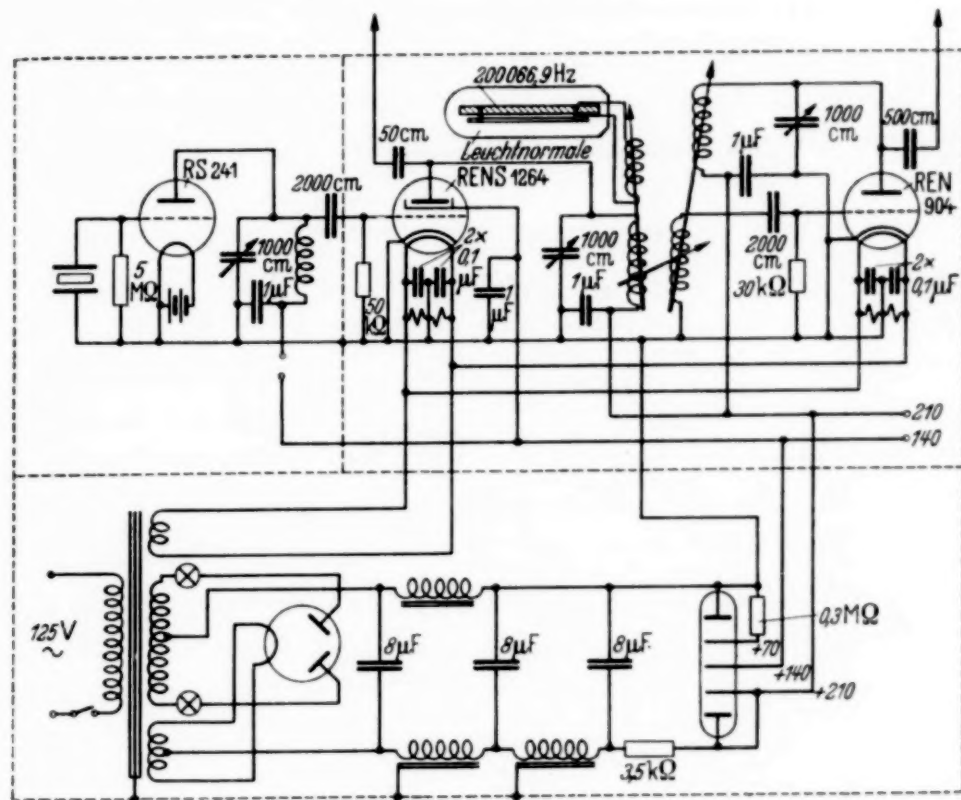


Fig. 1. Schaltschema des Leuchtquarzsenders und Frequenzteilers.

die an den Anodenkreis der Pufferstufe angeschlossen ist, werden alle Harmonischen der elektrischen Schwingung ausgestrahlt, die einen Abstand von 100033,45 Hz haben.

Der Meßsender. Der Meßsender sollte so beschaffen sein, daß er gestattet, die hohe Frequenzgenauigkeit, die durch die Leuchtnormale gegeben ist, voll auszunutzen. Zwei wichtige Eigenschaften muß er in sich vereinigen: Große Frequenzkonstanz und gute Reproduzierbarkeit der Ablesungen. Als Senderschaltung wurde eine elektronengekoppelte benutzt (Fig. 2). In ihr sind frequenzbestimmender Kreis (Gitterkreis) und Arbeitskreis (Anodenkreis) nur durch den Elektronenfluß durch das Schirmgitter gekoppelt, das seinerseits hochfrequent geerdet ist. Als Senderöhre wurde eine AF 7 verwendet. Die Oszillatorschaltung ist eine Dreipunktschaltung zwischen Kathode-Gitter-Schirmgitter, wobei die Kathode gegen Erde ein bestimmtes Hochfrequenzpotential besitzt, während Schirm- und Fang-

gitter, die miteinander verbunden sind, durch ihr Erdpotential das Gitter gegen die Anode elektrisch abschirmen. Das Schirmgitter übernimmt die Rolle der Anode. Zur Erzeugung möglichst hoher und lautstarker Harmonischen wurde die Zahl der Rückkopplungswindungen so erhöht, daß das Gitter übersteuert war und Schwingungen zweiter Art auftraten, die angenähert eine mäanderförmige Schwingungskurve haben, in der bekanntlich alle Harmonischen enthalten sind. Um Rückwirkungen des Anodenkreises auf den frequenzbestimmenden Gitterkreis vollkommen zu vermeiden,

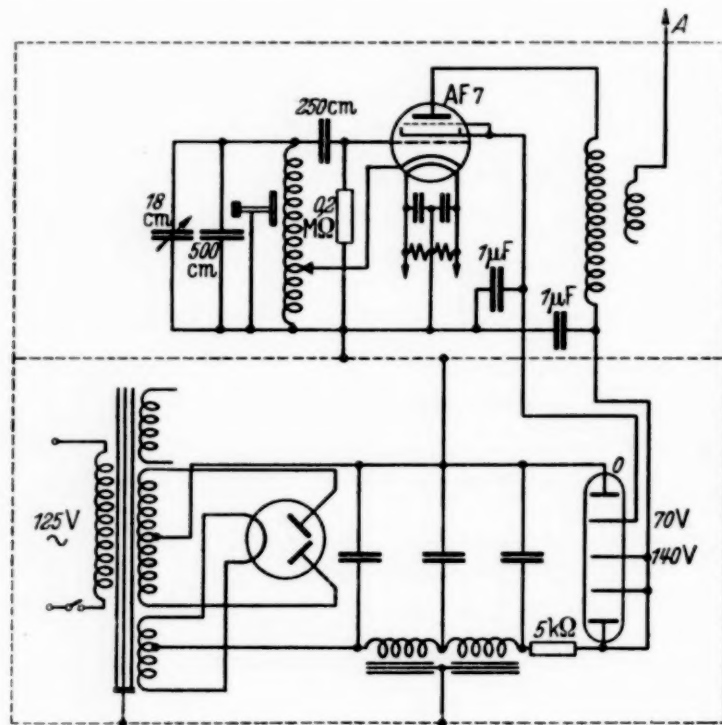


Fig. 2. Schaltbild des Meßsenders.

wurde die Anodenspannung über eine Spule zugeführt, so daß der Anodenkreis für die im Gitterkreis erzeugte Frequenz nur wie ein aperiodischer Verstärker arbeitet.

Wegen der verlangten hohen Ablesegenauigkeit mußte die Bandbreite des Meßsenders sehr beschränkt werden. Sie darf eine Größe von etwa 1% der Grundfrequenz nicht überschreiten. Dies hat zur Folge, daß man auf der Grundwelle sowie auf ihren einzelnen Harmonischen nur kleine Bereiche zur Messung zur Verfügung hat. Als Grundwelle des Meßsenders war die dritte Harmonische des Leuchtquarzes, also 600 kHz, gewählt worden. Über die frequenzbestimmenden Teile des Gitterkreises, Kapazität und Selbstinduktion, konnte in diesem Falle nicht mehr frei verfügt werden, sondern sie waren durch die Bandbreite bedingt. Als Abstimmkapazitäten

wurden Kondensatoren benutzt, die nach unseren Angaben von der Firma Dr. Max Ulrich hergestellt wurden. Es handelt sich dabei um eine quarz-isolierte Ausführung eines Kapazitätsnormals von 500 cm Kapazität und um einen Präzisionsdrehkondensator, der von 18 bis 32 cm veränderlich ist. Bei letzterem mußte besonders großer Wert auf eine gute Ausführung der Skala gelegt werden. Zur Einstufung des Wellenmessers war eine Korrektur erforderlich. Zu diesem Zweck wird seiner Spule eine geerdete Platte genähert, durch deren Abstandsänderung man in bekannter Weise die Frequenz in einem kleinen Bereiche von einigen Promille variieren kann.

Um eine genaue Frequenzvergleiche durchzuführen zu können, wurde eine Doppelschwebungsmethode angewendet und folgende Anordnung benutzt. In einem nichtschwingenden Audion werden die elektrischen Wellen empfangen und überlagert, so daß man im Lautsprecher die Frequenzdifferenz als Ton hören kann. Dieser Ton wird nun nochmals mit einem Normalton von 435 Hz überlagert. Als Tonsender wurde eine geeignete Stimmgabel verwendet, die in bekannter Weise in einer Röhrenschaltung elektromagnetisch angeregt wurde. Die Niederfrequenzwechselspannung wird zunächst herauftransformiert und dann an eine getrennte Wicklung des Audionlautsprechers angelegt, da sich erfahrungsgemäß bei Benutzung nur eines Lautsprechers die Doppelschwebung besser ergibt.

Der Frequenzteiler. Wie schon erwähnt, werden von der Antenne der Pufferstufe alle Harmonischen von 100 kHz ausgestrahlt, die eine genau bekannte Frequenz haben. Jeder sechste dieser Frequenzpunkte kann mit einer Harmonischen des Meßsenders verglichen werden. Die Bandbreite des Meßsenders ist nun so klein, daß erst bei sehr hohen Harmonischen die Möglichkeit besteht, zwei benachbarte Harmonische der Oszillatorstufe, die ja einen Abstand von etwa 100 kHz haben, mit einer einzigen des Meßsenders zu vergleichen. Dann erhält man zwei eventuell drei Eichpunkte, was aber für die verlangte Genauigkeit nicht ausreichend ist.

Um nun beliebig viele Eichpunkte zu erhalten, wurde ein Frequenzteiler konstruiert, mit dem man die Grundfrequenz des Steuerquarzes in rationalen Verhältnissen teilen kann. Die Frequenzteileinrichtung beruht auf dem Prinzip der von Scheibe und Adelsberger¹⁾ konstruierten Quarzuhren. An die schon oben beschriebene Pufferstufe, die auch zur Erregung des Leuchtquarzes dient, wird ein selbsterregter Sender angekoppelt, dem die Meissnersche Schaltung zugrunde liegt, die dadurch gekennzeichnet ist,

¹⁾ A. Scheibe u. U. Adelsberger, Phys. ZS. **33**, 825, 1932; ZS. f. Hochfrequenz- u. Elektroakustik **35**, 165, 1930.

daß die Rückkopplungsenergie dem Gitter induktiv zugeführt wird. Der Gitterkreis dieses selbsterregten Senders ist mit einer Spule großer Selbstinduktion induktiv und aperiodisch an den Anodenkreis der Pufferstufe angekoppelt. Der Anodenkreis enthält ebenfalls eine Spule großer Selbstinduktion, der ein Kondensator von 1000 cm Kapazität mit Feineinstellung parallel geschaltet ist. Die Teilerstufe wird also dauernd von den Harmonischen der Pufferstufe gestört, so daß man beim Verstimmen des Anodenkreises mehrere Frequenzen mit verschiedenen Lautstärken gleichzeitig beobachten muß, und zwar die Grundfrequenz der Teilerstufe, ihre Harmonischen, die 100 kHz-Harmonischen und die hörbaren Schwebungsfrequenzen zwischen Teiler- und 100 kHz-Harmonischen. Bei geeigneter Wahl der Rückkopplung kann der Anodenkreis der Teilerstufe auf einem engen Bereich so abgestimmt werden, daß man nur noch einen einzigen klaren und sehr reinen Ton hören kann. In diesem stabilen Zustand wird eine bestimmte Harmonische des Teilers von einer 100 kHz-Harmonischen stabilisiert. Dann ist aber auch gleichzeitig die Grundfrequenz des Teilers synchronisiert. Die Teilfrequenz ergibt sich als die kleinste Schwebungsfrequenz zwischen den Harmonischen beider Systeme. Der Abstand, der durch Frequenzteilung entstandenen Teilpunkte, die Teilfrequenz, ist gegeben durch $100033,45/n$, wo n eine ganze Zahl ist, die das Untersetzungsverhältnis genannt wird. Das Untersetzungsverhältnis eines bestimmten Synchronisationsbereiches wird experimentell bestimmt, indem man bei niedrigen Frequenzen, etwa 300 kHz, die Anzahl der Teilpunkte zwischen zwei benachbarten 100 kHz-Punkten auszählt. Auf diese Weise lassen sich die Untersetzungsverhältnisse aller Synchronisationsbereiche bestimmen, so daß man beliebig viele Teilpunkte erzeugen kann, deren Frequenzen alle mit der Genauigkeit der Leuchtnormalen bekannt sind. Mit einer Antenne, die an den Anodenkreis der Teilerstufe kapazitiv angeschlossen ist, werden die Schwingungen dem Audion zugeführt.

Die Eichung des Meßsenders. Die Eichkurve des Meßsenders wurde für die Grundwelle aufgenommen, um von da aus ohne Schwierigkeiten auf allen Harmonischen messen zu können. Da die Bandbreite nur etwa 1% beträgt, also auf der Grundwelle nur etwa 6 kHz, wurde die Eichung trotz der kleinen Teilfrequenzen auf den Harmonischen vorgenommen und so ausgeführt, daß nacheinander die siebte bis zwölfte Harmonische des Meßsenders mit der Teilfrequenz ausgemessen wurde. Zuerst mußten zur Orientierung mit einem kleinen Untersetzungsverhältnis $n = 5$ Punkte im Abstand von etwa 20 kHz markiert werden. Die Zwischenpunkte lieferte das Untersetzungsverhältnis $n = 16$, das eine Teilfrequenz von 6252,1 Hz

ergibt. Die so erhaltenen Werte wurden auf die Grundfrequenz umgerechnet. In Fig. 3 ist die schematische Anordnung der gesamten Frequenzmeßeinrichtung wiedergegeben¹⁾.

Die Kontrolle der Frequenzmeßeinrichtung. Da die Genauigkeit der gesamten Frequenzmeßeinrichtung nur durch einen einzigen Leuchtquarz gegeben ist und die Eichung

mittels eines neuartigen Frequenzteilers durchgeführt worden war, erschien es notwendig, die erreichte Genauigkeit zu prüfen. Zu diesem Zweck wurden in Zusammenarbeit mit der Union Internationale de Radiodiffusion in Brüssel Messungen an Rundfunksendern durchgeführt, und zwar so, daß zu gleichen

Zeiten von Brüssel und Köln aus die Frequenzen der Rundfunksender Frankfurt, Prag II und Sundsvall gemessen wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt²⁾.

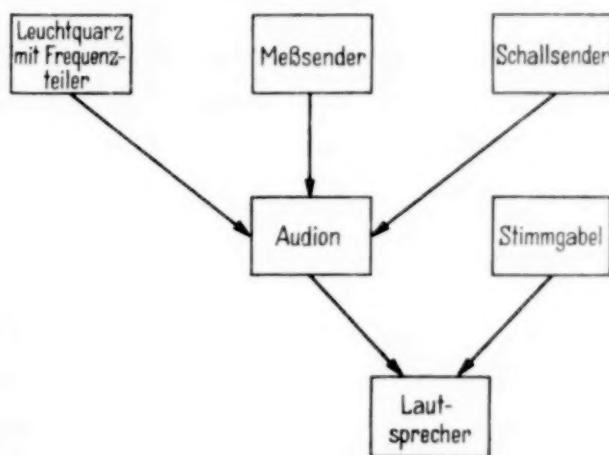


Fig. 3. Schematische Anordnung der Frequenzmeßeinrichtung.

Tabelle 1.

Station	Zeit	Brüssel	Köln	Abweichungen
16. Dezember 1936.				
Frankfurt	17,00	—	1194,999	—
Prag II	17,30 (1)	1204,005	1204,002	+ $2,5 \cdot 10^{-6}$
Sundsvall	18,00 (2)	600,996 ₆	600,997	+ $0,7 \cdot 10^{-6}$
18. Dezember 1936.				
Frankfurt	17,00 (1)	1194,997 ₈	1194,996 ₈	— $0,8 \cdot 10^{-6}$
Prag II	17,30 (1)	1204,025 ₅	1204,025	— $0,4 \cdot 10^{-6}$
Sundsvall	18,00 (2)	600,996 ₉	—	—

(1) = $1 \cdot 10^{-6}$,
 (2) = 2 bis $3 \cdot 10^{-7}$. } (Die von Brüssel angegebenen Genauigkeiten.)

¹⁾ Über Einzelheiten dieser Frequenzmeßeinrichtung, besonders des Eichverfahrens, wird demnächst an anderer Stelle berichtet. — ²⁾ Diese Zusammenstellung wurde uns in dieser Form von der Union Internationale de Radiodiffusion zugesandt. Für die Ausführung der Messungen möchte ich an dieser Stelle meinen Dank aussprechen.

Aus der Tabelle kann man entnehmen, daß die Abweichungen meistens kleiner als $1 \cdot 10^{-6}$ sind. Daß beim Sender Prag II eine Abweichung von $2,5 \cdot 10^{-6}$ auftritt, ist wohl darauf zurückzuführen, daß seine Frequenzkonstanz nicht sehr groß ist¹⁾ und momentane Schwankungen auftreten, die sich dann bemerkbar machen, wenn die Ablesungen in Köln und Brüssel nicht genau gleichzeitig erfolgen.

Die Kontrolle der Frequenzmeßeinrichtung ergibt, daß man bei genügender Sorgfalt mit dieser Anordnung die Genauigkeit des Leuchtquarzes voll ausnutzen und so eine Genauigkeit von besser als $5 \cdot 10^{-6}$ erzielen kann.

Die Anordnung zur Bestimmung der Schallwellenlänge.

Der Hochfrequenzgenerator. Die zur Erzeugung der Schallwellen benötigte Hochfrequenzwechselspannung wurde einem zweistufigen Sender entnommen. Da mit verschiedenen Frequenzen gearbeitet werden sollte, mußte hier auf die Quarzsteuerung verzichtet werden. Als Oszillator wurde ein elektronengekoppelter Sender benutzt. Da im Vergleich zum Meßsender hier mit erheblich größerer Energie gearbeitet werden sollte, mußten besondere Maßnahmen zur Erzielung einer hohen Frequenzkonstanz getroffen werden. Der Oszillator arbeitet mit einer indirekt geheizten Schirmgitterröhre RS 289, die eine Anodenverlustleistung von 12 Watt hat. Um eine Modulation mit 50 Perioden vollkommen zu vermeiden, wurde der Heizstrom einem Akkumulator sehr großer Kapazität entnommen. Diese Maßnahmen mußten getroffen werden, um bei der Überlagerungsmethode einen möglichst reinen Ton zu erhalten. Aus demselben Grunde wurde die Anodenspannung, die etwa 450 Volt beträgt, aus einem mehrfach gesiebt und gut stabilisierten Netzanschlußgerät entnommen. Um im Anodenkreis, der ja nur als Verstärker arbeitet, eine möglichst hohe Wechselspannung zu erhalten, mußte derselbe abgestimmt werden. Dabei ergab sich, daß bei Abstimmung des Anodenkreises auf die vierte Harmonische des Gitterkreises noch eine zur Aussteuerung des Verstärkers hinreichende Wechselspannung erreicht werden konnte. Durch die Abstimmung des Anodenkreises auf eine Harmonische kann man einerseits die Rückwirkungen stark verkleinern, und andererseits eine größere Frequenzstabilität erreichen, da dann der Gitterkreis auf niedrigeren Frequenzen arbeiten kann. Der elektronengekoppelte Sender mit abgestimmtem Anodenkreis eignet sich

¹⁾ Vom 16. bis zum 18. Dezember 1936 hat sich seine Frequenz um etwa 20 Hz geändert.

vorzüglich zur Frequenzvervielfachung, wenn es darauf ankommt, großes Übersetzungsverhältnis mit guter Energieausbeute zu vereinigen¹⁾.

Um die notwendige Frequenzkonstanz zu erzielen, wurde der Oszillator in einen Luftthermostaten eingebaut, der aus zwei ineinanderstehenden Zinkkästen besteht. Deckel und Boden des inneren Kastens, in dem der Sender aufgebaut ist, sind durchlöchert. Um den Wärmeaustausch mit der Umgebung möglichst klein zu halten, ist der äußere Kasten mit dicken Asbestplatten ausgekleidet. Mittels Gummistopfen ist der Oszillator in ihm erschütterungsfrei aufgestellt. Unter dem Deckel des inneren Kastens

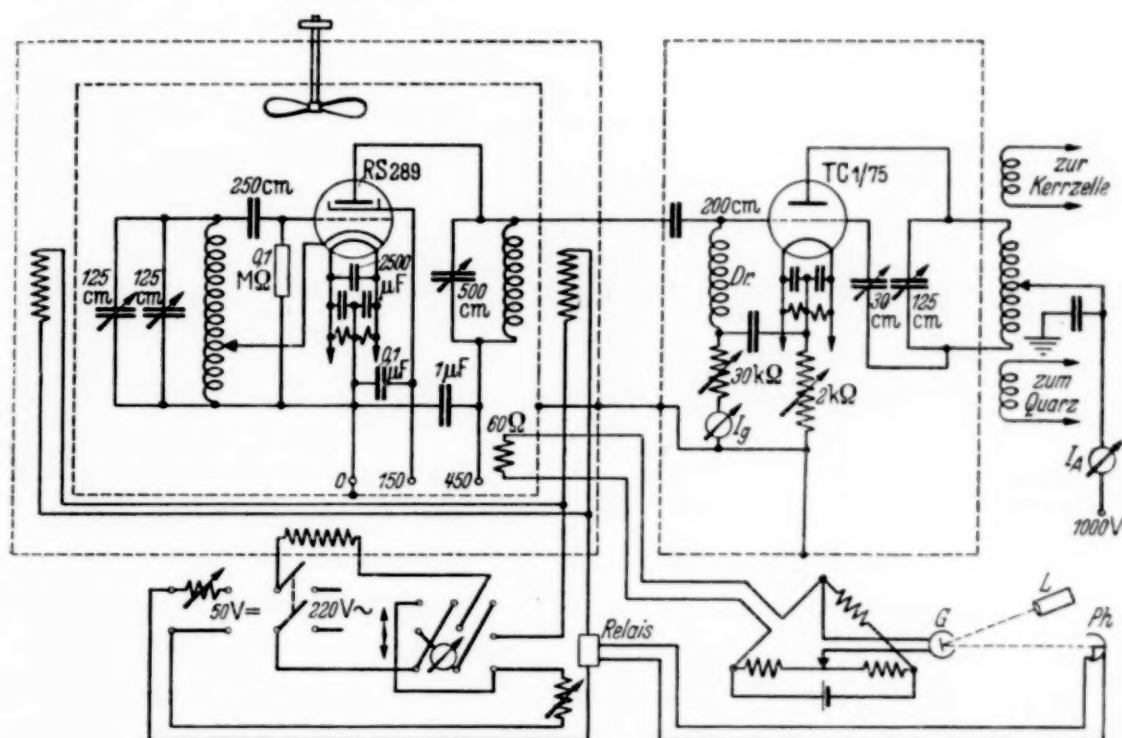


Fig. 4. Gesamtschaltung des Hochfrequenzgenerators mit Thermostateinrichtung.

ist ein Propeller angeordnet, der für gute Zirkulation des Luftstromes in den Zwischenräumen sorgt. Die Anodenverlustleistung der RS 289 ist so groß, daß sie den Thermostaten etwa 15° C über Zimmertemperatur erwärmt. Um von dieser weitgehend unabhängig zu werden, wurden in den Zwischenräumen noch besondere Heizwiderstände eingebaut, die mit einem Widerstandsthermometer vollautomatisch zu- und abgeschaltet werden.

¹⁾ Wenn H. Rukop in „Die Physik in regelmäßigen Berichten“ 4, 107, 1936 über diesen Oszillator sagt: „Die der elektronischen Kopplung nachgerühmten Vorteile hinsichtlich Einfachheit und Konstanz halten einer kritischen Prüfung nur in geringem Umfange stand“, so sind damit solche Oszillatoren, die mit stabilisierten Spannungen arbeiten und für kleinere Leistungen bis zu etwa 15 Watt bestimmt sind, nicht gemeint.

Das Widerstandsthermometer, das in der Nähe des Propellers an einer vom Luftstrom gut umspülten Stelle des Thermostaten angeordnet ist, besteht aus der Wolframspirale einer Glühlampe, die eine sehr kleine Wärmekapazität besitzt. Sie liegt im Zweig einer Wheatstoneschen Brücke; als Nullinstrument dient ein hochempfindliches Spiegelgalvanometer, dessen Spiegel einen von ihm reflektierten Lichtstrahl an einer Photozelle vorbeibewegt.

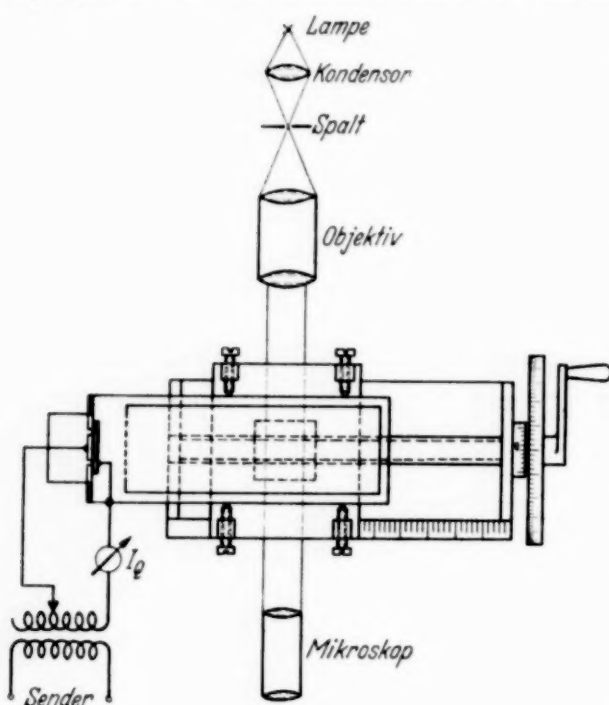


Fig. 5. Die Meßanordnung zur Bestimmung der Schallwellenlänge.

Kleine Temperaturänderungen im Thermostaten stören über die Wolframspirale das Gleichgewicht der Brücke, so daß sich der Lichtzeiger an der Photozelle vorbeibewegt. Die Photozelle steuert ein geeignetes Relaissystem, das die Zusatzheizung zu- und abschaltet. Durch Regulierung der Zusatzheizung kann die Häufigkeit des Schaltvorganges, durch Verändern des Brückenabgriffes die Temperatur variiert werden. Um bei Beginn der Messung die Gleichgewichtstemperatur möglichst schnell zu erreichen, ist im Zwischenraum noch ein Widerstand zur Schnellheizung eingebaut. Als zweite Stufe dient ein Verstärker, in dem die Valvo-Röhre TC 1/75, die eine Anodenverlustleistung von 75 Watt hat, mit etwa 1000 Volt Anodenspannung betrieben wird. In Fig. 4 ist die Gesamtschaltung des Hochfrequenzgenerators mit der Thermostateinrichtung wiedergegeben.

Die optische Anordnung. Zur Sichtbarmachung des Ultraschallwellengitters wurde die übliche Anordnung benutzt. Das Licht einer 100 Watt-Lampe wird auf den Spalt eines Kollimators konzentriert. Das parallele Lichtbündel, das diesen verläßt, durchsetzt durch möglichst planparallele Fenster die Küvette, und zwar parallel zu den Schallwellenfronten. Bei passender Einstellung des Mikroskops vor der Küvette kann man das scharfe Streifensystem beobachten, wenn die Bedingungen für die Ausbildung von stehenden Wellen erfüllt sind. Das Mikroskop ist feststehend; die Küvette, die auf dem Komparatorschlitten festgeschraubt ist, wird an ihm vorbeibewegt. Dadurch wird erreicht, daß alle Ablesungen unter denselben

optischen Bedingungen vorgenommen werden. In Fig. 5 ist das Schema der optischen Anordnung wiedergegeben.

Die Meßküvette. Bei der Messung wurde die von Bachem und Hiedemann konstruierte und von Bachem¹⁾ näher beschriebene Meßküvette verwendet. Bei ihr wird der Meßraum allseitig von einem Wasserstrom konstanter Temperatur umspült. Der Schallquarz sitzt außerhalb des Meßraumes auf einem dicken Glasrahmen, der eine runde Öffnung von 20 mm hat, in der die äußere Elektrode des Quarzes in Form von einer Metallplatte auf den Quarz aufgekittet wird. Die Schallübertragung in den Meßraum erfolgt über das strömende Kühlwasser durch eine etwa 5 bis 10 μ dicke Glimmerfolie, die eine große Festigkeit und eine hohe Schalldurchlässigkeit aufweist. Um die Schallwellenfronten senkrecht zur Komparatorachse zu orientieren, wird die Küvette um die vertikale Achse des Quarzes gedreht, wobei in verschiedenen Stellungen die Schallwellenlänge bestimmt wird. Die erhaltenen Werte durchlaufen ein Maximum, bei dem die Achse der Komparatorspindel der Schallwellennormalen parallel ist. In dieser Stellung, bei der die Schallwellenlänge bei konstanter Frequenz ihren maximalen Wert hat, wird die Küvette auf dem Komparatorschlitten festgeklemmt.

Die Kontrolle der Komparatorspindel. Zur Erzielung einer hohen Absolutgenauigkeit war es erforderlich, die Genauigkeit der zur Schallwellenlängenmessung verwendeten Komparatorspindel zu prüfen. Zu diesem Zweck wurde von der Firma Carl Zeiss, Jena, nach unseren Angaben ein Spezialmaßstab hergestellt. Auf einer Glasplatte von $100 \times 25 \times 3$ mm³ Größe sind in Abständen von etwa 15 mm vier Einzelskalen eingeritzt, von denen jede möglichst genau 1 mm lang ist. Jede dieser Einzelskalen ist nach Art eines Zeiss'schen Objektmikrometers hergestellt, indem jedes Millimeter außerordentlich genau und gleichmäßig in 100 Teile geteilt ist. Dieser Maßstab wurde für uns von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt auf $\pm 10^{-4}$ cm genau geeicht. Bei dieser Eichung wurde die absolute Länge der Einzelskalen, sowie ihre Abstände untereinander möglichst genau bestimmt. Der Temperaturkoeffizient der verwendeten Glassorte war $8 \cdot 10^{-6}$, so daß Temperaturschwankungen bis zu 20° C vernachlässigt werden können. Zur Kontrolle der Komparatorspindel wurde der Maßstab am Schlitten des Komparators befestigt und von unten angeleuchtet. Nach eingehender Justierung desselben konnte man mit einem Mikroskop, das

¹⁾ Ch. Bachem, Dissertation Köln, ZS. f. Phys. **101**, 541, 1936.

mit einem Zeisschen Okularschraubenmikrometer ausgerüstet ist, beim Durchdrehen des Komparators die Abweichungen ausmessen. Diese Untersuchungen zeigten, daß die Komparatorspindel über eine Meßlänge von etwa 4,5 cm eine Abweichung aufweist, die noch unter $1 \cdot 10^{-4}$ cm liegt.

Die Temperaturkonstanz in der Küvette. Um die notwendige Temperaturkonstanz innerhalb der Küvette von $\pm 1/100^\circ \text{C}$ zu erreichen, war ein Wasserthermostat erforderlich, dessen Temperaturschwankungen nur etwa $\pm 0,002^\circ \text{C}$ betragen durften, damit sich kleine Temperaturänderungen fast momentan ausgleichen können. Dieser Thermostat hatte einen Inhalt von 25 Liter und wurde von einem Toluolkontaktthermometer vollautomatisch reguliert. Um die Temperaturschwankungen möglichst klein zu halten, wurde die gesamte Heizleistung geteilt, und zwar so, daß mit der Dauerheizung allein der Thermostat etwa $0,2^\circ \text{C}$ unterhalb der gewünschten Temperatur blieb. Die Zusatzheizung, die mit dem Kontaktthermometer über ein zuverlässiges Relais zu- und abgeschaltet wird, hält den Thermostaten mit der gewünschten Genauigkeit von $0,002^\circ \text{C}$ auf der verlangten Temperatur konstant.

Die Bestimmung des Temperaturkoeffizienten der Schallgeschwindigkeit. Nach etwa einstündigem Einschalten der gesamten Apparatur ist der Luftthermostat des Oszillators, sowie der Wasserthermostat auf der gewünschten Temperatur im Gleichgewicht und bedarf keiner weiteren Wartung mehr. Die Frequenzmeßeinrichtung benötigt eine Anheizzeit von etwa einer halben Stunde. Nach eingehender Justierung der Küvette und nach Abstimmen des Meßraumes auf Resonanz, wird die Wellenlänge in erster Annäherung durch Ausmessen von 10 Streifen bestimmt. Die Meßstrecke für eine vorgegebene Anzahl von Streifen wird rechnerisch ermittelt. Die endgültige Messung wird so ausgeführt, daß am Anfang und Ende der Meßstrecke von 200 Streifen jeweils 10 Streifen ausgemessen werden, woraus die Wellenlänge durch Differenzenbildung und Mittelung berechnet werden kann. Um für eine bestimmte Flüssigkeit bei einer gegebenen Temperatur einen Meßwert zu erhalten, wurden fünf derartige Messungen durchgeführt, die alle eine gute Übereinstimmung zeigten. In Tabelle 2 ist eine Meßreihe wiedergegeben, die aus der Messung von Xylol bei 27°C entnommen ist.

Mit der entwickelten Meßmethode sollte die Schallgeschwindigkeit verschiedener organischer Flüssigkeiten und von Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur in einem kleinen Temperaturbereich von 23 bis 27°C mit großer Genauigkeit bestimmt werden. Da man annehmen kann, daß in diesem kleinen Temperaturbereich die Zu- bzw. Abnahme der Schall-

Tabelle 2.

Streifen- nummer	Komparator- stellung	Streifen- nummer	Komparator- stellung	100 λ in cm
0	2,3035	200	5,0418	2,7383
1	2,3171	201	5,0555	2,7384
2	2,3308	202	5,0692	2,7384
3	2,3446	203	5,0830	2,7384
4	2,3583	204	5,0967	2,7384
5	2,3718	205	5,1103	2,7385
				2,7384

$$\lambda = 0,02738_4 \text{ cm.}$$

geschwindigkeit mit der Temperatur linear verläuft, kann man einen zuverlässigen Mittelwert erhalten. Bei Verwendung eines größeren Temperaturbereiches wird natürlich die Meßgenauigkeit entsprechend größer; dabei würde aber eine eventuelle Nichtlinearität der Kurve wieder einen größeren Fehler bedingen. Die ausgewerteten Meßergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

Temperatur in °C	c in m/sec	Temperatur-Koeffizient in m/sec Grad	Mittelwert	Freyer, Hub- bard, Andrews
Wasser.				
23	1492,03	+ 2,56	+ 2,52	+ 2,65
25	1497,15	+ 2,48		
27	1502,02			
Toluol.				
23	1311,73	— 4,27	— 4,29	— 4,30
25	1303,19	— 4,31		
27	1294,58			
Anilin.				
23	1644,74	— 3,63	— 3,64	— 4,00
25	1637,48	— 3,66		
27	1630,16			
Xylol.				
23	1329,08	— 4,10	— 4,11	—
25	1320,87	— 4,12		
27	1312,62			
Nitrobenzol.				
23	1463,46	— 3,77	— 3,75	—
25	1456,91	— 3,74		
27	1449,42			
Tetrachlorkohlenstoff.				
23	926,65	— 3,03	— 3,05	— 3,10
25	920,58	— 3,08		
27	914,43			

In der letzten Spalte sind Vergleichswerte eingetragen, die von Freyer, Hubbard und Andrews¹⁾ mit dem akustischen Interferometer aus einem großen Temperaturbereich von etwa 30° C erhalten wurden.

Die organischen Flüssigkeiten wurden von der Schering-Kahlbaum A. G., Berlin, bezogen. Die Qualitätsbezeichnung war: „reinst D. Ap. V.“ Bei den Messungen von Wasser mußte besonders großer Wert auf vorherige Entgasung gelegt werden; es wurde doppeldestilliertes Wasser verwendet, aus dem kurz vor der Messung die gelöste Luft durch Kochen entfernt worden war. Bei der Messung von Tetrachlorkohlenstoff mußte besonders darauf geachtet werden, daß durch die starke Absorption keine Temperaturerhöhungen auftreten können.

Die Absolutwerte der gemessenen Schallgeschwindigkeiten sind noch mit einer Unsicherheit von etwa 6 bis $7 \cdot 10^{-5}$ behaftet. Für den absoluten Fehler des Temperaturkoeffizienten ist natürlich die Relativgenauigkeit maßgebend, die etwa 4 bis $5 \cdot 10^{-5}$ beträgt. Bei der Bestimmung des Temperaturkoeffizienten wurde eine Absolutgenauigkeit von 2 bis 3% erreicht.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wird über eine Präzisionsmethode hoher Absolutgenauigkeit zur Bestimmung der Schallgeschwindigkeiten von Flüssigkeiten berichtet, die eine Weiterentwicklung der Sichtbarmachungsmethode darstellt. Die wesentlichste Verbesserung gegenüber der ersten Anordnung ist die Konstruktion einer neuartigen Präzisionsfrequenzmeßeinrichtung zur genauen Bestimmung der Schallfrequenz. Sie ist nach dem Prinzip der Quarzuhr gebaut und gestattet alle zu messenden Frequenzen mit einer Leuchtnormalen zu vergleichen, die von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt auf besser als $5 \cdot 10^{-6}$ geeicht wurde. Zur genauen Bestimmung der Frequenz wurde eine Doppelschwebungsmethode benutzt, deren Einstellgenauigkeit größer ist als die Reproduzierbarkeit des Leuchtquarzes. In Zusammenarbeit mit der Union Internationale de Radiodiffusion in Brüssel wurde die Kontrolle der Frequenzmeßeinrichtung ausgeführt, wobei sich eine Absolutgenauigkeit von weit besser als $5 \cdot 10^{-6}$ ergab. Zur Erzeugung der Ultraschallwellen wurde ein zweistufiger Hochfrequenzgenerator konstruiert. Der Oszillator, dem die elektronengekoppelte Schaltung zugrunde liegt, befindet sich in einem vollautomatisch arbeitenden Luftthermostaten, wodurch eine genügende

¹⁾ E. B. Freyer, J. C. Hubbard u. D. W. Andrews, Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 759, 1929.

Frequenzkonstanz erreicht wird. Ein Wasserthermostat mit sehr empfindlichem Kontaktthermometer und großer Wärmeträgheit garantiert für die hohe Temperaturkonstanz in der Küvette, die $0,01^{\circ}\text{C}$ beträgt. Mit einer geeignet konstruierten Meßeinrichtung kann die Genauigkeit der verwendeten Komparatorspindel geprüft werden.

Mit dieser Meßeinrichtung konnte die Absolutgenauigkeit der Schallwellenlängenmessung auf $5 \cdot 10^{-5}$ gesteigert werden. Die entwickelte Meßeinrichtung gestattet, die Ultraschallgeschwindigkeiten über einen großen Frequenzbereich mit einer mittleren Absolutgenauigkeit von 6 bis $7 \cdot 10^{-5}$ zu bestimmen. Dieses bedeutet eine Verbesserung der Absolutgenauigkeit um rund das Zehnfache gegenüber den besten früheren Messungen. Mit der neuentwickelten Anordnung werden Temperaturkoeffizienten verschiedener Flüssigkeiten im Intervall von 23 bis 27°C mit einer Genauigkeit von 2 bis 3% bestimmt.

Die vorliegende Arbeit wurde am Physikalischen Institut der Universität Köln, Abteilung für Elektrolytforschung, unter der Leitung von Herrn Doz. Dr. E. Hiedemann ausgeführt. Herrn Doz. Dr. E. Hiedemann danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für viele wertvolle Ratschläge. Dem Direktor des Physikalischen Instituts, Herrn Prof. Dr. F. Kirchner, habe ich für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit zu danken. Herrn Prof. Dr. H. Falkenhagen danke ich für die Überlassung eines Teiles der verwendeten Apparaturen. Der größte Teil der Apparate wurde von der Helmholtz-Gesellschaft zur Verfügung gestellt, der ich dadurch zu Dank verpflichtet bin.

Köln, Abteilung für Elektrolytforschung an der Universität.

(Mitteilung aus dem Forschungslaboratorium II der Siemenswerke.)

Über die Feldelektronenemission an dünnen Isolatorschichten vom Typus $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cs}_2\text{O}$.

Von J. Mühlenpfordt in Berlin-Siemensstadt.

Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Januar 1938.)

Es wird gezeigt, daß geschichtete Feldkathoden vom Aufbau $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cs}_2\text{O}$ im Hochvakuum außer durch schnelle Elektronen auch durch positive Gasionen angeregt werden können. — Durch Einlassen von Edelgas läßt sich die Erscheinung des abklingenden Malter-Stromes in eine Spritzentladung überführen, und umgekehrt geht aus dieser Entladung durch Abpumpen des Gases der Malter-Strom hervor. In Argon und Helium wurden zwei Spritzentladungstypen bei Drucken zwischen 10^{-4} und 1 Torr beobachtet, deren eine mit niedriger Brennspannung ohne Funkeln auf der Kathode und deren andere bei höherer Brennspannung mit Funkeln auf der Kathode brennt. — Die Emission der Feldkathoden erweist sich als stark temperaturabhängig. Mit steigender Temperatur nimmt die Emission stark ab und gleichzeitig nimmt die Abnahmegeschwindigkeit des abklingenden Malter-Stromes zu. — Aus den Vorgängen bei der Aktivierung der Malter-Kathode und ihrer Entaktivierung durch Sauerstoff wird auf den Aufbau der Kathodenschicht geschlossen.

1. Einführung und Problemstellung.

Auf der Suche nach zusammengesetzten Schichten von hohem Sekundäremissionskoeffizienten stieß Malter¹⁾ bei Schichten vom Typus $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cs}_2\text{O}$ auf das Phänomen der Feldemission an dünnen Isolatorschichten. Es handelte sich um dünne Al_2O_3 -Schichten auf Aluminium, die durch elektrolytische Oxydation hergestellt wurden. Auf diese wurde Caesium aufgedampft und mit Sauerstoff zu Caesiumoxyd oxydiert. Wurden diese Schichten im Hochvakuum mit Elektronen von einigen 100 Volt beschossen, so erwies sich der auf einem Kollektor aufgefangene Sekundärelektronenstrom um Größenordnungen größer als der Primärelektronenstrom. Der Emissionsstrom der Schichtelektrode folgte Veränderungen des Primärelektronenstromes mit einer gewissen Trägheit, insbesondere sank er nach vollständiger Abschaltung der Primärelektronenquelle nur langsam auf Null ab. Dieser Abfall wurde durch Belichtung beschleunigt. Piore²⁾ hat diese Erscheinungen an dünnen mit Caesiumoxyd aktivierten Quarz- oder BaOB_2O_3 -Schichten beobachtet. Elektronenoptische Bilder, die Mahl³⁾ von Schichtkathoden gemacht hat, zeigen, daß nur wenige kleine

¹⁾ L. Malter, Phys. Rev. **49**, 879, 1936. — ²⁾ E. R. Piore, ebenda **51**, 1111, 1937. — ³⁾ H. Mahl, Naturwiss. **25**, 459, 1937.

Flecken an der Emission beteiligt sind. Die Geschwindigkeitsverteilung der emittierten Elektronen soll mit der von Müller¹⁾ für die von einer feinen Spitze emittierten Feldelektronen festgestellten Geschwindigkeitsverteilung im Sinne des Tunneleffektes Ähnlichkeit haben. Koller und Johnson²⁾ haben ebenfalls die Verteilung der Emission über eine Malter-Kathode auf elektronenoptischem Wege untersucht und finden, daß unter Umständen auch größere Teilflächen der Kathode gleichmäßig emittieren.

Nach Malter macht man sich über den Mechanismus der Elektronenemission die folgende Vorstellung. Durch auf die mit Caesiumoxyd besetzte Aluminiumoxydoberfläche auftreffende Elektronen von genügender Geschwindigkeit werden mehr Elektronen ausgelöst als primär auftreffen. Wegen der ausgezeichneten Isolatoreigenschaften des Aluminiumoxyds bildet sich eine positive Aufladung der Vorderfläche gegenüber dem Aluminium—Muttermetall aus. Mahl³⁾ hat das Vorderflächenpotential gegen das Aluminium gemessen und Werte zwischen + 10 und + 40 Volt gefunden. Das hierdurch bedingte elektrische Feld im Inneren des Isolators ist so stark, daß unter seiner Wirkung aus dem Aluminium Elektronen austreten, den Isolator durchfliegen und in das Vakuum übertreten.

Der Güntherschulzeschen Spritzentladung liegt wahrscheinlich ein ähnlicher Feldemissionsmechanismus zugrunde [vgl. hierzu z. B. die Arbeit von Güntherschulze und Bär⁴⁾]. Die Spritzentladung zeichnet sich vor der normalen Glimmentladung durch das Fehlen des Kathodenfallraumes aus. Die Kathode (Metall- oder Halbleiter) ist mit einer dünnen Isolatorschicht (Aluminiumoxyd) bedeckt, die auf ihrer Oberfläche eine positive Ladung trägt, die durch positive Ionen der Entladung erzeugt und erhalten wird. Diese Ladung bedingt ein starkes elektrisches Feld im Isolator, das Elektronen aus der Unterlage auslöst, die durch den Isolator hindurch in die Entladung eintreten.

Für beide Emissionsvorgänge ist Voraussetzung, daß die Elektronen sich in der Isolierschicht mit überthermischer Geschwindigkeit bewegen und vorbei an den positiven Ladungen in das Vakuum bzw. in den Gasraum treten können. Diese Erscheinung wurde schon früher beobachtet.

An gewissen Halbleitern stellte Reboul⁵⁾ bei Anlegen eines elektrischen Feldes erstens das Auftreten einer langwelligen Röntgenbremsstrahlung und zweitens die Emission schneller Elektronen durch die gitterförmige

¹⁾ E. Müller, ZS. f. Phys. **102**, 734, 1936. — ²⁾ L. R. Koller u. R. P. Johnson, Phys. Rev. **52**, 519, 1937. — ³⁾ H. Mahl, Naturwiss. **25**, 459, 1937. — ⁴⁾ A. Güntherschulze u. W. Bär, ZS. f. Phys. **106**, 662, 1937. — ⁵⁾ G. Reboul, Journ. de Phys. et le Radium **7**, 275, 1926.

Anode fest. Lossew¹⁾ hat in Karborundkristallen bei Anlegen einer hohen elektrischen Spannung eine Lichterscheinung beobachtet. Weiter läßt die bei der elektrolytischen Oxydation von Aluminium auftretende Lichterscheinung auf die Existenz von Elektronen überthermischer Geschwindigkeit schließen [vgl. hierzu z. B. die Arbeit von Betz²⁾].

Die für den oben beschriebenen Feldemissionsmechanismus benutzte Annahme großer Elektronenbeweglichkeit im Isolator muß auch zur Erklärung dieser Effekte herangezogen werden, weil nur dann die Elektronen genügende kinetische Energie im elektrischen Felde sammeln können, um eine Röntgenbremsstrahlung zu emittieren oder den Isolator bzw. eingebaute Emissionszentren zur Lichtemission anzuregen.

In folgendem sollen Versuche beschrieben werden, die sich mit dem Malter-Effekt und der Spritzentladung sowie dem Übergang zwischen beiden beschäftigen.

2. Herstellung der Feldkathoden und Vakuumtechnik.

Die Kathoden wurden aus 0,1 mm starken Aluminiumfolien von hohem Reinheitsgrad geschnitten, in kochender, 1 n KOH-Lösung abgeätzt und sofort in den Elektrolyten zur anodischen Oxydation eingesetzt. Die Elektrolyse wurde bei Zimmertemperatur in einer Zitronensäurelösung vorgenommen. Die Gleichspannung am Bade wurde langsam bis zur Formierungsspannung U_f erhöht, wobei die Stromdichte $0,5 \text{ mA/cm}^2$ nicht überschritt. Bei der Formierungsspannung wurde noch 24 Stunden lang formiert, bis die Stromdichte etwa $1 \mu\text{A/cm}^2$ für $U_f = 120 \text{ Volt}$ betrug. Die folgenden Untersuchungen sind an Kathoden durchgeführt, die bei 120 Volt formiert waren. Nach der von Güntherschulze und Betz³⁾ angegebenen Beziehung berechnet sich die Dicke dieser homogenen Al_2O_3 -Schichten zu

$$U_f \cdot 1,70 = 120 \cdot 1,70 = 204 \text{ m}\mu.$$

Nach der Formierung wurden die Bleche gründlich abgespült, längere Zeit in destilliertem Wasser gewässert und dann im Exsikkator getrocknet.

Nach Einbau der Kathoden in die Rohre wurden diese bei 480 bis 500° C etwa 4 Stunden lang ausgeheizt, während der Caesiumansatz in einem kleinen Ansatzofen auf nur 250° C erhitzt wurde. Der Caesiumansatz enthielt in einer kleinen Tasche aus Nickelblech ein Gemisch von einem Teil Caesiumbichromat und vier Teilen Zirkon. Das Caesium wurde durch

¹⁾ O. W. Lossew, Phys. ZS. **32**, 692, 1931. — ²⁾ H. Betz, ZS. f. Phys. **95**, 189, 1935. — ³⁾ A. Güntherschulze u. H. Betz, ZS. f. Elektrochem. **37**, 726, 1931.

Erhitzen der Nickeltasche mit dem Glühender entwickelt und dann die Rohre abgezogen. Das Ausglühen der Metallteile der Rohre mit dem Glühender erfolgte schon vor dem Einbau der Schichtkathoden, um die Aluminiumoxydschichten nicht zu verderben.

Zum Übertreiben des Caesiums aus dem Caesiumansatz in die abgezogenen Rohre wurden diese in einem elektrischen Ofen 30 Minuten lang auf 200°C erwärmt, wobei der Caesiumansatz ebenfalls auf 200°C durch einen Ansatzofen erhitzt wurde. Nach Ablauf dieser 30 Minuten wurde der große Ofen abgeschaltet, der Ansatzofen fortgenommen und derart das überschüssige Caesium aus dem Rohr in den schnell gekühlten Ansatz gezogen. Daraufhin wurden die Rohre wieder an die Pumpe gesetzt und nach Öffnen eines Trümmerventils das Caesium durch Einlassen von Sauerstoff von etwa 0,8 Torr oxydiert. Nach 30 Sekunden wurde der Sauerstoff wieder abgepumpt. Die Rohre blieben während der Messungen an der Pumpe.

Als Hochvakuumpumpe diente eine einstufige, lichtbogeneheizte Hg-Diffusionspumpe, an die die Quecksilberfalle und die Versuchsrohre samt Ionisationsmanometer ohne einen zwischengeschalteten Hahn angesetzt wurden. Das Vorvakuum dieser Pumpe wurde durch eine normale dreistufige Hg-Diffusionspumpe und deren Vorvakuum durch eine rotierende Ölpumpe geschaffen. Kleine Drucke wurden mit dem Ionisationsmanometer, größere als 10^{-4} Torr mit dem McLeod bei ausgeschalteter Lichtbogenpumpe gemessen. Vor Ansetzen der flüssigen Luft und Aufschlagen des Trümmerventils wurde die Hochvakuumleitung, das Ionisationsmanometer und die Quecksilberfalle gründlich ausgeheizt. Derart wurde ein Vakuum von 10^{-8} Torr erreicht.

Gasfüllungen von beliebigem, im Bereich von 10^{-8} bis 10^{-5} Torr veränderlichen Druck wurden dadurch hergestellt, daß man bei geschlossenem Hahn zwischen den beiden Diffusionspumpen etwas Gas, z. B. Argon oder Sauerstoff in das Vorvakuum der Lichtbogenpumpe einließ. Durch Veränderung der Lichtbogenstromstärke konnte die Pumpleistung der Hochvakuumpumpe und damit der Druck im Hochvakuumteil in weiten Grenzen willkürlich verändert werden.

3. Überführung des Malterschen Hochvakuumeffektes in eine Spritzentladung.

Diese Untersuchungen sind in Rohren von dem folgenden Aufbau angestellt (vgl. die Fig. 1 und das Schaltbild in Fig. 2). Die zylinderförmige Schichtkathode von der Fläche F ist auf ein Glasrohr vom Durchmesser 20 mm, das in die Röhre hineinragt, mit Molybdänfedern aufgespannt

Dieses Einsatzrohr wird während der Messungen von einem stetigen Kühlwasserstrom durchflossen und dadurch die Schichtkathode auf konstanter Temperatur gehalten. Diese Temperatur $\vartheta^{\circ}\text{C}$ wird an einem Hg-Thermometer, das in dem Einsatzrohr steht, abgelesen. Diese Maßregel ist notwendig, weil die Elektronenemission der Schichtkathode, wie in Abschnitt 7 gezeigt wird, stark von der Temperatur abhängig ist.

Die Schichtkathode ist von einem Nickelnetzzyylinder vom Durchmesser 55 mm, der Anode, umgeben. Unterhalb dieser Anordnung befindet sich

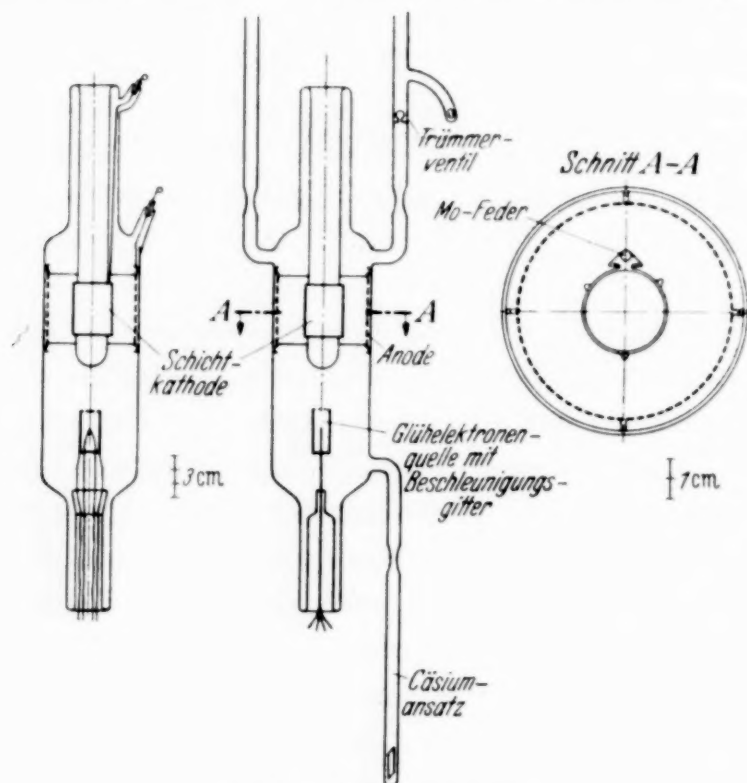


Fig. 1. Das Versuchsrohr.

eine Glühelctronenquelle, ein thorierter Wolframdraht mit einem Beschleunigungsgitter. Das Beschleunigungsgitter ist um die Spannung U_1 und die Anode um die Spannung U_2 positiv gegenüber der Glühkathode. Die Schichtkathode ist um die Spannung U negativ gegen die Anode. Diese Spannung wird durch ein Potentiometer eingestellt und mit dem Instrument U_3 gemessen. Der Emissionsstrom I der Schichtkathode wird mit dem Lichtzeigerinstrument I gemessen. Außerdem liegt in dem Stromkreis ein Schutzwiderstand R . Die Spannung U wird aus der Teilspannung am Potentiometer U_3 und der Stromstärke I nach der Beziehung $U = U_3 - R \cdot I$ berechnet. Die Gesamtemission der Glühkathode wird mit dem Instrument I_p gemessen. Die von der Glühkathode emittierten Elektronen werden bis zum Gitter auf die Voltgeschwindigkeit U_1 beschleunigt. Ein

kleiner Teil tritt durch das Gitter hindurch und trifft zum größeren Anteil mit der Voltgeschwindigkeit U_2 auf die Anode und mit der Voltgeschwindigkeit $U_2 - U$ (vor Ausbildung der positiven Oberflächenladung) auf die Schichtkathode. Die Kenntnis der Größe des primär auf die Schichtkathode auftreffenden Elektronenstromes ist für die folgenden Untersuchungen unwesentlich.

Im Hochvakuum werden die folgenden Beobachtungen gemacht. Nach dem ersten Einschalten der Glühkathode ($U_1 = U_2 = 300$ Volt, $I_p = 1$ mA und $U_3 = 70$ Volt) steigt der von der Schichtkathode ausgehende Emissionsstrom I zunächst langsam an, um erst nach einer Zeit von 5 bis 10 Minuten einen konstanten Wert von einigen Milliampere zu erreichen. Dieser erstmalige Vorgang, die Aktivierung, bedeutet offenbar eine Veränderung im Aufbau der Schichtkathode, die jetzt erst den Malter-Effekt zeigt. Nach Abschalten der Glühkathode sinkt I langsam auf Null ab. Wiederholt man die Elektronenbeschleunigung der Schichtkathode, so erfolgt der Anstieg der Emission innerhalb weniger Sekunden auf den Grenzwert (vgl. hierzu den Abschnitt 6).

Überraschend ist das Verhalten der aktivierten Schichtkathoden in einem Edelgas bei Drucken von etwa 10^{-4} bis 1 Torr. Hier erhält man eine stabile Gasentladung von sehr niedriger Brennspannung. Die Entladung wird bei kleinen Gasdrucken durch schnelle Glühelektronen, bei hohen Gasdrucken durch eine selbständige Entladung, die bei Anlegen der hohen Beschleunigungsspannung U_2 entsteht, gezündet.

Es werden zwei deutlich voneinander verschiedene Entladungsformen beobachtet. Beiden Formen fehlt der Kathodenfallraum, was sich auch in den kleinen Brennspannungen ausdrückt (Spritzentladung).

I. Die normale Entladung. In Argon z. B. ist der Entladungsraum von einer gleichmäßigen, weißlich blauen Leuchterscheinung erfüllt. In unmittelbarer Nähe der Kathodenoberfläche ist die Leuchterscheinung nahezu weiß. Die Stromspannungscharakteristik $I = \Phi(U)$ steigt sehr steil an (vgl. Kurve I in Fig. 3). Mit steigender Belastung der Kathode nehmen größere Teile der Kathodenoberfläche an der Emission teil, was daran zu

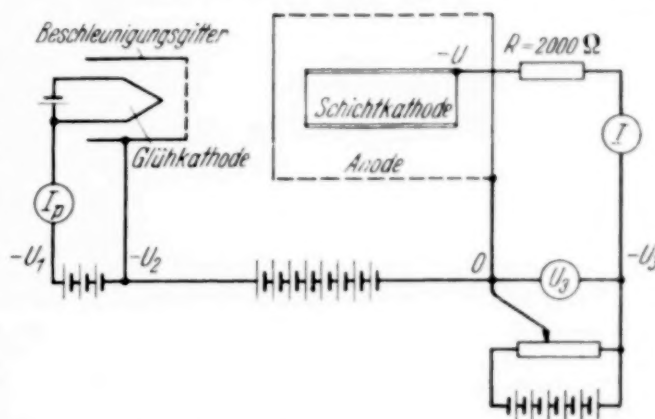


Fig. 2. Schaltung des Versuchsrohres.

erkennen ist, daß sich die Ansatzfläche der Entladung auf der Kathode ausdehnt. Häufig wird beobachtet, daß bei konstanter Belastung die Ansatzfläche der Entladung auf der Kathodenoberfläche herumwandert.

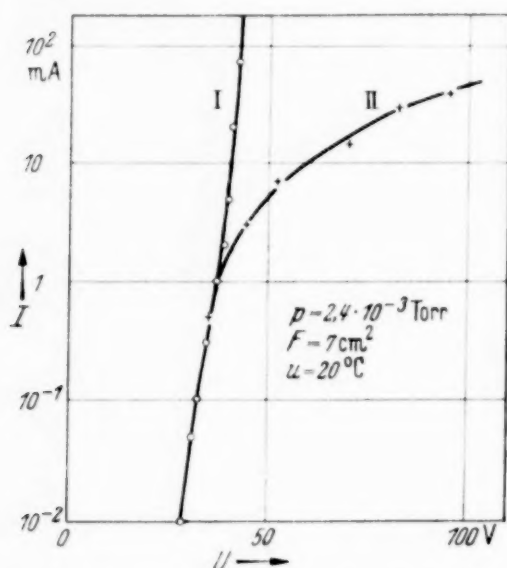


Fig. 3. Charakteristiken der Entladungsformen I und II.

spannung. Eine stabile Entladung ist in Argon noch bei $6 \cdot 10^{-5}$ Torr und $U_{10} = 58$ Volt beobachtet. Bei kleineren Drucken, d. h. höheren

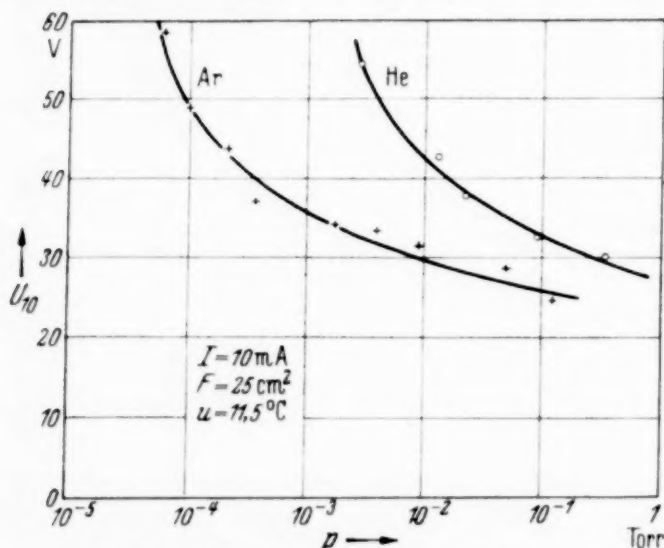


Fig. 4. Die Druckabhängigkeit der Entladungs-brennspannung für die Entladungsform I.

tiefblau gefärbt und die Kathodenoberfläche funkelt stark wegen der dauernden Durchschläge durch die Aluminiumoxydschicht. Die Stromspannungscharakteristik zeigt den Verlauf II in der Fig. 3, sie kann durch Spannungserniedrigung wieder in die Form I der normalen Entladung übergeführt werden. Man sieht, daß die Charakteristik II weniger steil

Die Fig. 4 gibt die Druckabhängigkeit der Entladungs-brennspannung wieder. Es wurden Stromspannungscharakteristiken bei den verschiedensten Drucken für Argon und Helium aufgenommen, aus diesen Kurvenscharen die Spannungen U_{10} , die einer Stromstärke von 10 mA entsprechen, herausgezogen, und als Funktion des Gasdruckes aufgetragen. Ein niedrigster Wert U_{10} wurde in Argon von 0,12 Torr, nämlich 24,5 Volt erreicht. Die Brennspannungen in Helium sind höher. Bei Abnahme des Gasdruckes steigt die Brenn-

spannung. Eine stabile Entladung ist in Argon noch bei $6 \cdot 10^{-5}$ Torr und $U_{10} = 58$ Volt beobachtet. Bei kleineren Drucken, d. h. höheren Spannungen, wird die Entladung dadurch gestört, daß die entsprechend gesteigerte Potentialdifferenz in der Aluminiumoxydschicht sich in Form von Durchschlägen durch diese Isolierschicht ausgleicht.

II. Die anomale Entladung. In diese geht die normale Entladung bei Überlastung der Kathode über. In Argon ist die Entladung gleichmäßig

ansteigt als die Charakteristik I, also bei höheren Spannungen verläuft. Diese höheren Brennspannungen und die vielen Durchschläge in der Isolierschicht bedingen eine schnelle Zerstörung der Kathode.

Schwierig ist der für beide Entladungsformen gemeinsame Verlauf der Charakteristik bei kleinen Spannungen und Stromstärken zu übersehen, weil hier die im nächsten Abschnitt besprochenen Verzögerungserscheinungen in der Entladung so groß sind, daß sie von den Alterungserscheinungen der Kathode nicht zu trennen sind. Jedenfalls läßt sich unterhalb der Ionisierungsspannung des verwendeten Edelgases eine stabile Entladung nicht aufrecht erhalten. Die Kathode besitzt auch in der Niederspannungsentladung nur eine beschränkte Lebensdauer von einigen Stunden. Die Alterung äußert sich dadurch, daß bei konstanter Spannung die Entladungsstromstärke langsam absinkt und die Entladung I leichter in die Form II übergeht.

4. Die Trägheit der Entladung.

Der Entladungsstrom, d. h. im wesentlichen die Emission der Schichtkathode, ist eine Funktion der an der Aluminiumoxydschicht liegenden Potentialdifferenz, zu deren Veränderung gewisse Elektrizitätsmengen der durch die Isolierschicht gegebenen Kapazität zugeführt oder entzogen werden müssen. Infolgedessen ist der Entladungsmechanismus mit einer gewissen Trägheit behaftet.

Einer Spannungserhöhung folgt der Entladungsstrom mit einer besonders bei kleinen Anfangsstromstärken deutlichen Trägheit. Bei diesem Vorgang muß die Vorderflächenladung durch positive Gasionen vergrößert werden, was um so langsamer erfolgt, je kleiner die Ionenkonzentration ist, also bei kleiner Entladungsstromstärke. Fig. 5 zeigt, mit welcher zeitlichen Verzögerung der Entladungsstrom einer Erhöhung der Spannung U_3

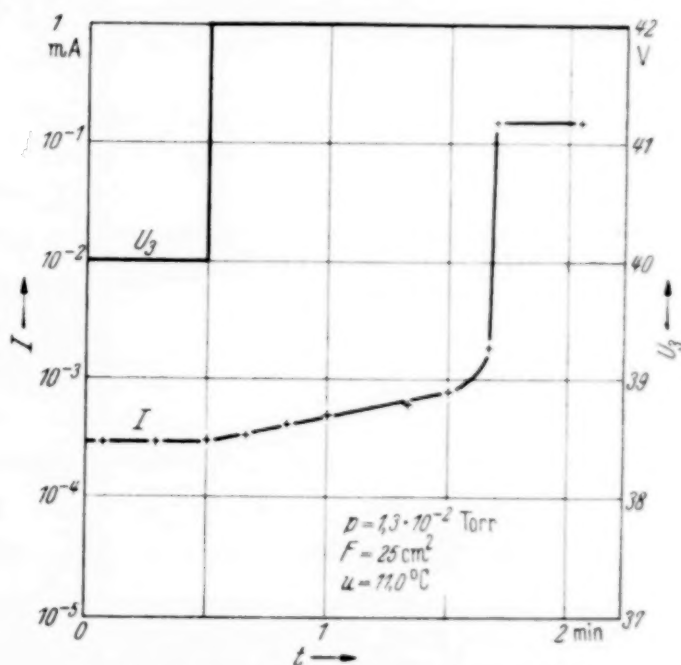


Fig. 5. Stromanstieg nach Spannungserhöhung.
Entladungsform I in Argon.

von 40 auf 42 Volt folgt. Auch macht sich die Verzögerung ausgeprägter bemerkbar, wenn die Spannungserhöhungen nur klein sind, weil dann bei der kleinen Potentialdifferenz zwischen Kathodenvorderfläche und der Anode

der Ionentransport verhältnismäßig langsamer erfolgt, als wenn die Spannungserhöhung größer gewählt wird. Bei kleinen Entladungsbrennspannungen, d. h. großen Gasdrücken, kann man wohl annehmen, daß das Potential der Anode nicht wesentlich über dem der Kathodenvorderfläche liegt. Obwohl bei diesem Einstellvorgang die Feldstärke im Raum zwischen Anode und Kathodenoberfläche durch die Erhöhung des Vorderflächenpotentials mit der Zeit abnimmt, steigt die Stromstärke anfangs langsam und allmählich immer schneller an, weil erstens die Ionenkonzentration vor der Kathode zunimmt und zweitens nach dem Feldemissionsgesetz die Emission der Kathode äußerst stark mit dem Potential der Vorderfläche anwächst.

Eine ähnliche Stromanstiegskurve wie in Fig. 5 erhält man, wenn die Spannung U_3 für maximal 2 Minuten von der Entladung vollkommen ab-

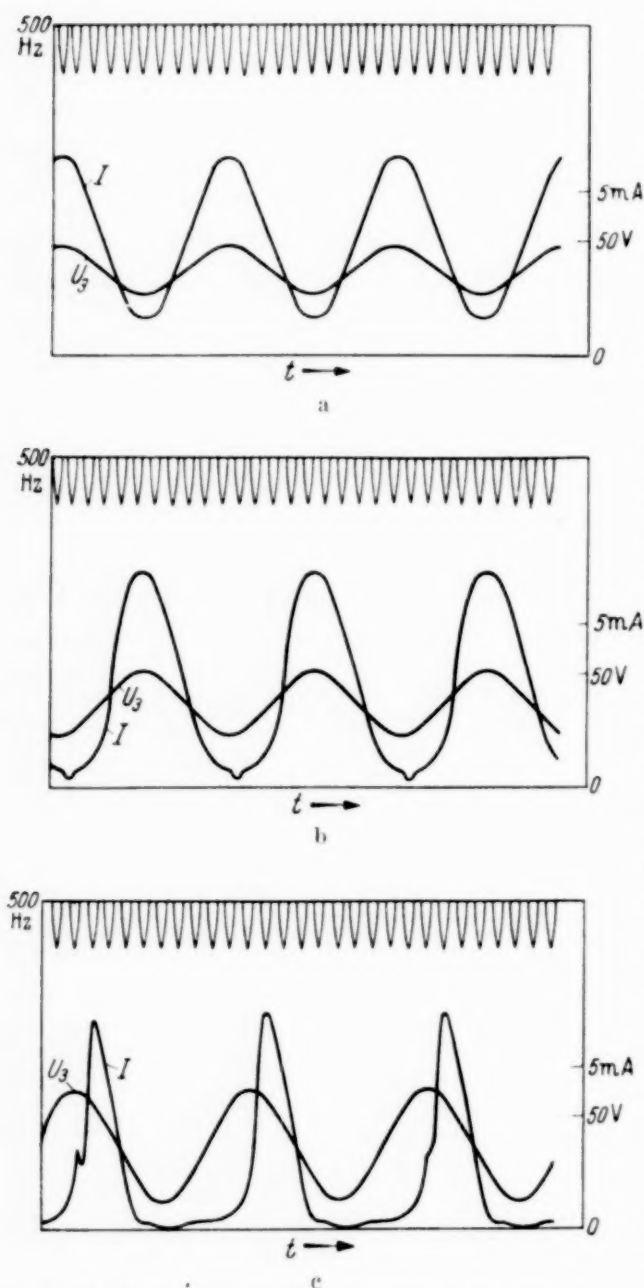


Fig. 6. Entladungsstrom bei pulsierender Gleichspannung. Entladungsform I in Argon.

geschaltet und dann wieder eingeschaltet wird. Der anfangs sehr kleine Strom von einigen μA steigt zunächst sehr langsam und zuletzt sehr schnell zum stabilen Endwert an. Die Kathode bewahrt also ihren angeregten Zustand eine gewisse Zeit, auch wenn der Entladungsmechanismus ruht. Im Hochvakuum beobachtet man für den abklingenden Malter-Strom

diese Erscheinung nicht; hier fehlen die Gasionen, die eine etwaige Restemission verstärken könnten.

Einer Spannungserniedrigung folgt der Entladungsstrom momentan, was man wahrscheinlich dadurch erklären kann, daß dann, solange das Vorderflächenpotential der Kathode noch nicht entsprechend abgesenkt ist, dieses über dem Anodenpotential liegt, so daß eine Kompensation positiver Vorderflächenladungen durch langsame aus dem Entladungsraum zurückkehrende Elektronen begünstigt wird.

Für höhere Stromstärken ist der Verzögerungseffekt kleiner, weil bei höherer Ionendichte die positive Aufladung der Aluminiumoxydoberfläche den Spannungsschwankungen schneller folgen kann. So folgte der Entladungsstrom Spannungsschwankungen, die dadurch hervorgerufen wurden, daß einer Gleichspannung eine Wechselspannung von 50 Hertz überlagert wurde, ohne erkennbare Verzögerung. Strom und Spannung wurden von einem Schleifenzillographen aufgezeichnet (vgl. die Fig. 6 a, b, c). Ein Verzögerungseffekt tritt auf, wenn das Minimum der Spannung einen gewissen Wert von etwa 26 Volt unterschreitet. Der Entladungsstrom, der sonst nahezu sinusförmigen und konphasen Verlauf hat wie die Spannung (Fig. 6a), sinkt in dem Zeitbereich, in dem die Spannung klein ist, unstetig zu ganz kleinen Werten ab und bleibt dann bei wieder ansteigender Spannung erheblich hinter der durch die statische Charakteristik gegebenen Sollkurve zurück (Fig. 6b). Bei dem in Fig. 6c gegebenen Spannungsverlauf springt der Strom erst wieder in die Sollkurve ein, nachdem die Spannung ihr Maximum überschritten hat. Bei weiterer Vergrößerung der Wechselspannungskomponente, also Verkleinerung des resultierenden Spannungsminimums, erlischt die Entladung. In den Intervallen abnehmender Spannung ist keine Verzögerung des Entladungsstromes zu erkennen.

5. Die Emissionsanregung der Feldkathode im Hochvakuum durch positive Gasionen.

Es ist fraglich, ob die positiven Gasionen, die jedenfalls in der beschriebenen Spritzentladung die positive Oberflächenladung der Feldkathode erzeugen und damit die Kathode zur Emission anregen, auch im Hochvakuum, also für den Malter-Effekt einen wesentlichen Beitrag zur Emissionsanregung liefern. Die folgenden Beobachtungen machen es wahrscheinlich, daß auch bei sehr niedrigen Drucken ($< 10^{-5}$ Torr) die Oberflächenladung der Kathode hauptsächlich durch positive Gasionen und nicht allein durch schnelle Glühelktronen im Sinne der Malter'schen Darstellung erzeugt wird.

Man kann durch Abpumpen des Edelgases aus dem Entladungsrohr bei gleichzeitiger Erhöhung der Spannung U_3 das Phänomen des abklingenden Malter-Stromes hervorrufen. Und umgekehrt kann durch Einlassen von Edelgas bei gleichzeitiger Spannungserniedrigung der abklingende Malter-Strom in die stabile Niederspannungsentladung übergeführt werden.

Die starke Abhängigkeit der Abklinggeschwindigkeit des im Hochvakuum abklingenden Malter-Stromes von der Anodenspannung U kann durch die Wirkung der positiven Gasionen erklärt werden. Fig. 7 zeigt das Abklingen des Malter-Stromes bei verschiedenen Anodenspannungen,

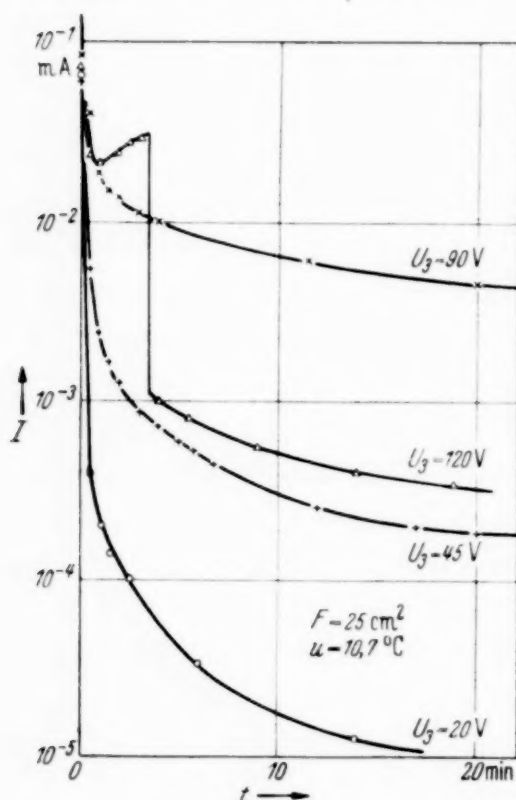


Fig. 7. Abklingen des Malter-Stromes bei verschiedenen Anodenspannungen, aber gleichen Anregungsbedingungen.

wobei für jede dieser Messungen bei der Anregung der Emission dieselben Strom- und Spannungswerte eingehalten wurden und erst nach Abschalten der Glühelatronenquelle zur Zeit $t = 0$ eine beliebige Spannung U_3 gewählt wurde. Die Anzahl der positiven Gasionen, die von den Elektronen durch Stoß erzeugt werden und die Transportgeschwindigkeit zur Kathode wachsen mit der Spannung U , so daß die positive Aufladung der Kathodenoberfläche wegen der Ergänzung durch diese positiven Ionen länger erhalten bleibt. Von einem gewissen Wert U an steigt der Malter-Strom sogar nach der Zeit $t = 0$, um aber plötzlich gänzlich oder wenigstens auf einen kleinen Bruchteil zusammenzuberechnen, nachdem ein Ladungsausgleich unter Funkenbildung durch

die Aluminiumoxydschicht erfolgt ist. Eine vollkommene Stabilisierung des Malter-Stromes unter Verwendung geeigneter Spannungen und Ballastwiderstände ist bei Drucken von weniger als 10^{-5} Torr noch nicht gelungen.

Erhöht man während des Abklingens eines im Hochvakuum angeregten Malter-Stromes für kurze Zeit den Gasdruck durch Einlassen von etwas Edelgas, so erfährt der Malter-Strom während dieser Druckerhöhung eine erhebliche Verstärkung, um nach dem Abpumpen des Gases wieder stetig abzusinken. Aus Fig. 8 geht hervor, welchen Einfluß eine derartige Druck-

erhöhung von $2 \cdot 10^{-7}$ Torr auf 10^{-5} Torr auf die Emission der Schichtkathode hat.

Besonders deutlich wird die Bedeutung der positiven Gasionen im Hochvakuum durch folgenden Versuch gezeigt, in dem die Elektrodenpotentiale so gewählt sind, daß keine Elektronen, sondern nur die durch schnelle Elektronen im Hochvakuum erzeugten positiven Gasionen auf die Schichtkathode treffen können. Die Glühkathode liegt auf dem Potential der Anode, so daß die durch das Gitter beschleunigten Glühelktronen

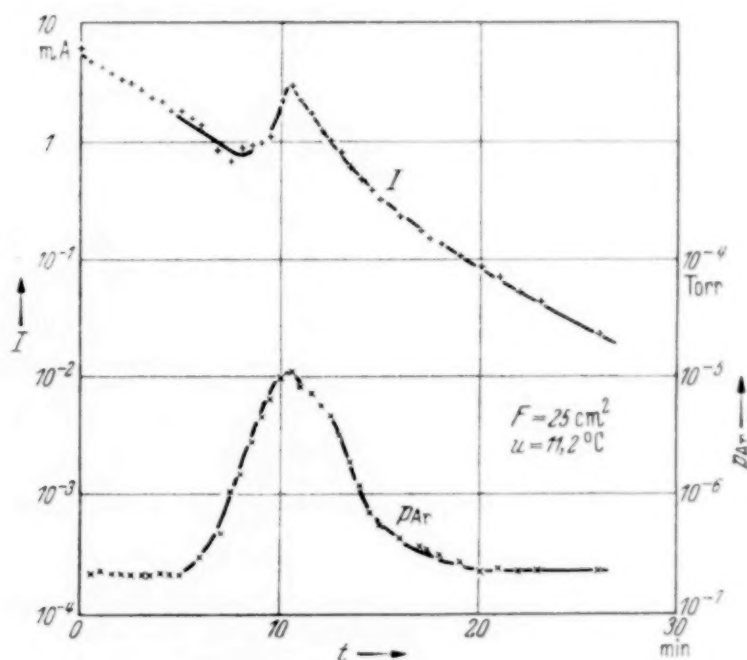


Fig. 8. Anstieg des abklingenden Malter-Stromes bei Vakuumverschlechterung.

wohl mit einer gewissen Geschwindigkeit in den Raum zwischen Schichtkathode und Anode eintreten, hier positive Gasionen erzeugen, aber nicht auf die Schichtkathode fallen können, weil diese um die Spannung U negativer als die Glühkathode und die Anode ist. Die positiven Gasionen treffen auf die Schichtkathode und erzeugen so einen kleinen Strom I . Steigert man langsam den Gasdruck p durch Einlassen von Edelgas (vgl. Fig. 9), ausgehend von $2 \cdot 10^{-7}$ Torr auf $1,5 \cdot 10^{-5}$ Torr, so beobachtet man zunächst einen dem p proportionalen Anstieg von I als reinen Ionenstrom (vgl. Fig. 10), bis bei etwa $7,5 \cdot 10^{-6}$ Torr I schnell um sechs Zehnerpotenzen ansteigt, während sich p nur noch verdoppelt (vgl. Fig. 11). Wird jetzt die Glühkathode abgeschaltet und das Gas abgepumpt, erhält man den abklingenden Malter-Strom. Bei $7,5 \cdot 10^{-6}$ Torr ist der Ionenstrom bereits

groß genug, um das freie Potential der Kathodenoberfläche so zu erhöhen, daß die Feldemission einsetzt. Von diesem Augenblick an folgt I den Druck-

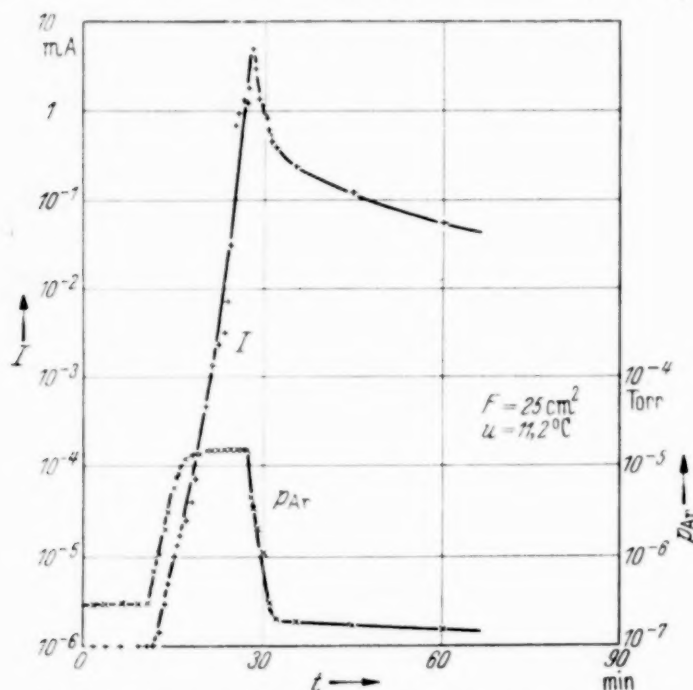


Fig. 9. Emissionsanregung im Hochvakuum nur durch positive Gasionen.

änderungen und eventuellen Änderungen des Glühelektronenstromes nicht mehr trägheitslos.

Daß in der normalen Anordnung, in der die Glühelektronen mit einer gewissen Geschwindigkeit auf die Schichtkathode auftreffen, auch diese Primärelektronen wesentlich zur Ausbildung einer positiven Oberflächenladung durch Sekundäremission und damit zur Feldemissionsanregung der Schichtkathode bei-

tragen, ist deshalb wahrscheinlich, weil sich auch in einem guten Hochvakuum von 10^{-8} Torr der Malter-Strom in kurzer Zeit ausbildet.

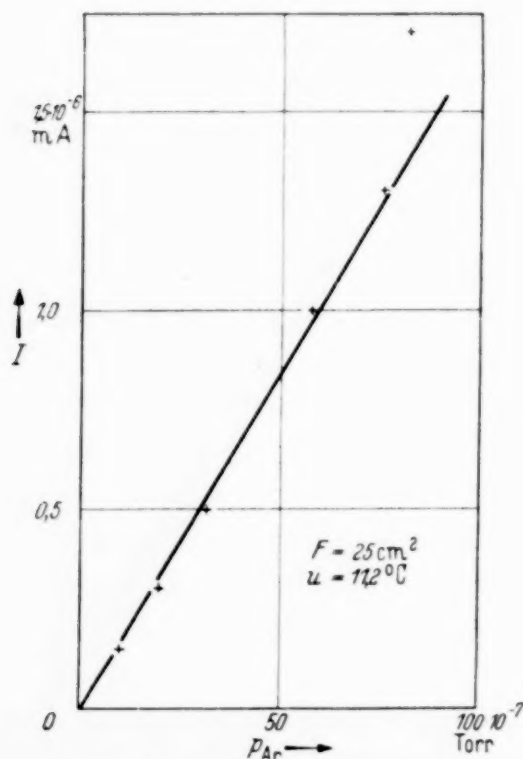


Fig. 10. Reiner Ionenstrom vor Einsatz der Elektronenemission.

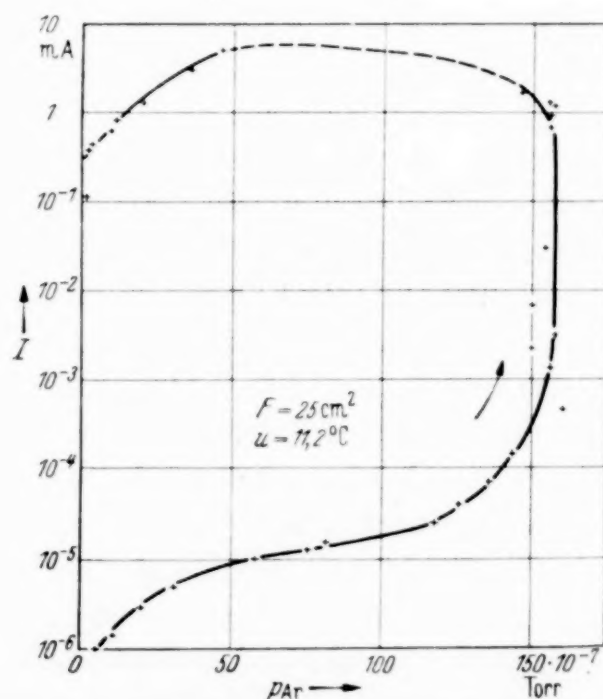


Fig. 11. Anstieg des Stromes mit Zunahme des Gasdruckes.

6. Die Einwirkung von Sauerstoff auf die Feldkathoden.

Durch die Einwirkung von Sauerstoff wird die Kathode entaktiviert, d. h. sie zeigt den Malter-Effekt erst wieder nach einer längeren Beschießung mit schnellen Elektronen. Fig. 12 zeigt, wie ein im Hochvakuum durch Elektronenbeschuß bis zur Zeit $t = 0$ angeregter Malter-Strom zunächst stetig absinkt, aber bei Einlassen von Sauerstoff bis zu etwa 10^{-5} Torr plötzlich um drei Größenordnungen absinkt und nach Abpumpen des Sauerstoffs nicht wieder ansteigt. Durch Sauerstoff von wenig höherem Druck können die Kathoden gänzlich entaktiviert werden. Der Aktivierungsprozeß beruht wahrscheinlich auf der Reduktion des auf der Aluminiumoxydoberfläche adsorbierten Caesiumoxyds zu metallischem Caesium.

Wenn man annimmt, daß metallisches Caesium auf der Oberfläche des Aluminiumoxyds für den Feldemissionsmechanismus notwendig ist, hätte die Oxydation des Caesiums nach dem Aufdampfen keinen Sinn. Und doch ist dieses wichtig, weil anderenfalls die Caesiumschicht durch feine Löcher in der Aluminiumoxydschicht mit der Aluminiumunterlage in metallischer Verbindung stünde, so daß eine Oberflächenaufladung sich nicht ausbilden könnte. Diese Kurzschlüsse werden durch die Oxydation aufgehoben und bei der Elektronenbeschießung wird nur oberflächlich Caesium gebildet.

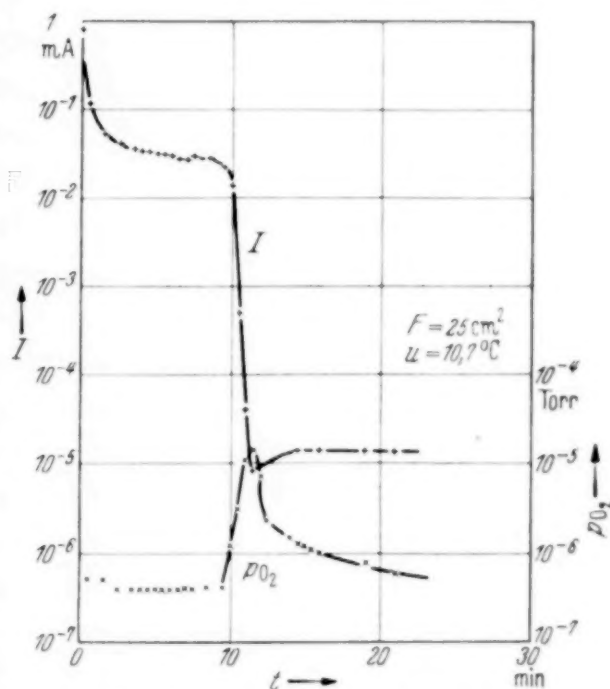


Fig. 12. Entaktivierung der Kathode durch Sauerstoff.

7. Die Temperaturabhängigkeit des Malter-Effektes.

Nach den in der Einleitung dargestellten Annahmen über den Mechanismus der Feldelektronenemission an dünnen Isolierschichten liegt es nahe zu vermuten, daß die elektrische Leitfähigkeit der Isolierschicht wesentlichen Einfluß auf die Größe der positiven Aufladung und damit auf die Emission der Kathode hat. Die Vorherflächenladung der Kathode wird durch einen Elektronenstrom thermischer Geschwindigkeit vom Aluminium zur Oberfläche der Isolierschicht verkleinert. Diese Leitfähigkeit der Aluminiumoxydschicht wird als Halbleiterleitfähigkeit mit Erniedrigung

der Temperatur der Schicht stark abnehmen und umgekehrt mit zunehmender Temperatur ansteigen. Diese Temperaturabhängigkeit ließ sich für den Malter-Effekt auf folgende Weise unter Benutzung der in Abschnitt 3 beschriebenen Rohre nachweisen. Der im Hochvakuum abklingende Malter-Strom wurde bei verschiedenen Temperaturen der Kathode beobachtet, wobei jedesmal die Anregung zur Emission in derselben Weise geschah, also bei konstanten Parametern U_1 , U_2 , U_3 und I_p . Die Kathode wurde durch elektrische Heizung des mit Öl gefüllten Einsatzrohres, das

die Kathode trägt, erwärmt und die Temperatur $\vartheta^\circ\text{C}$ mit einem in Öl stehenden Hg-Thermometer gemessen. Zur Messung bei tiefer Temperatur wurde die Kathode durch flüssige Luft gekühlt, wobei die Kathodentemperatur zu -180°C angenommen wurde.

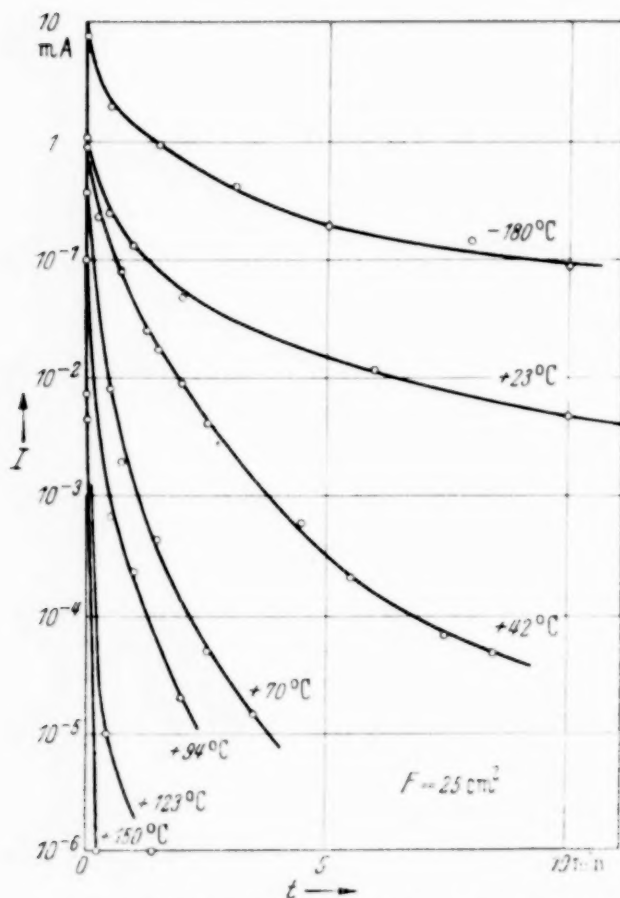


Fig. 13. Temperaturabhängigkeit der Abklingfunktion des Malter-Stromes.

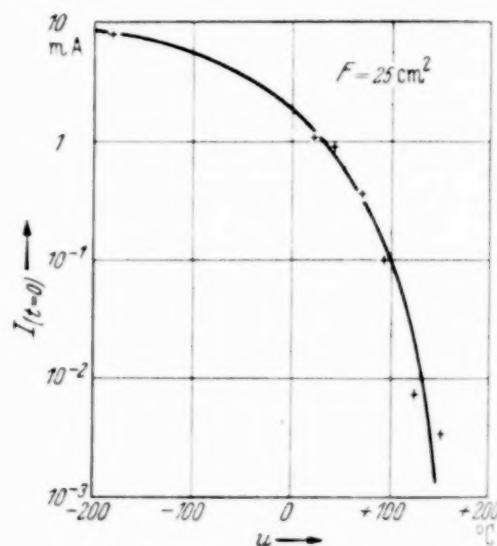


Fig. 14. Temperaturabhängigkeit des Malter-Stromes bei konstanter Anregung.

Erwartungsgemäß ist die stationäre Emission bis zum Aufhören der Anregung um so höher und die Emission klingt um so langsamer ab, je niedriger die Kathodentemperatur ist (vgl. hierzu die Fig. 13). Das Meßergebnis ist dasselbe, ob man die Messungen mit der höchsten oder mit der niedrigsten Temperatur beginnt. Die Temperaturabhängigkeit der stationären Emission bei konstanter Anregung ist in Fig. 14 dargestellt. Für Kathodentemperaturen über 150°C verschwindet der Malter-Effekt vollkommen.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß die Emissionsanregung geschichteter Feldkathoden vom Aufbau $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cs}_2\text{O}$, die zuerst von Malter beschrieben wurden, nicht nur durch schnelle Elektronen, sondern auch bei Drucken unter 10^{-5} Torr durch positive Gasionen erfolgt.

Durch Einlassen von Edelgas läßt sich die Erscheinung des abklingenden Malter-Stromes in eine Spritzentladung überführen und umgekehrt geht aus dieser Entladung durch Abpumpen des Gases der Malter-Strom hervor. In Argon und Helium wurden zwei Spritzentladungstypen bei Drucken zwischen 10^{-4} und 1 Torr beobachtet, deren eine mit niedriger Brennspannung ohne Funken auf der Kathode und deren andere bei höherer Brennspannung mit Funken auf der Kathode brennt. Die Niederspannungsentladung wurde näher untersucht auf ihre Druckabhängigkeit und die Trägheit, mit der der Entladungsstrom Spannungsänderungen folgt.

Weil der aktive Zustand erst nach einer längeren ersten Elektronenbeschießung erreicht wird und Sauerstoff die Kathoden entaktiviert, wird die Vermutung ausgesprochen, daß die aktive Feldkathode auf ihrer Oberfläche neben Caesiumoxyd auch metallisches Caesium trägt. Eine erste Oxydation des aufgedampften Caesiums ist notwendig, um Kurzschlüsse durch das in Löcher der Aluminiumoxydschicht eingedampfte Caesium aufzuheben.

Die Emission der Schichtkathoden erweist sich als stark temperaturabhängig. Die Emission fällt stark mit einer Erhöhung der Temperatur und gleichzeitig nimmt die Abnahmegeschwindigkeit des abklingenden Malter-Stromes zu. Dieses wird durch den positiven Temperaturkoeffizienten der Halbleiterleitfähigkeit des Aluminiumoxyds erklärt. Mit höherer Temperatur nimmt die Leitfähigkeit des Aluminiumoxyds zu und damit auch der Verluststrom zwischen dem Aluminium und der Kathodenoberfläche, so daß diese nur einen kleineren Aufladungszustand erreichen kann, der nach Aufhören der Anregung schneller abklingt.

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Physik, Berlin-Dahlem.)

Über die Verteilung der Rotationszustände bei einem Elementarprozeß der Molekülbildung (keine Boltzmann-Verteilung) und die Änderung der relativen Übergangswahrscheinlichkeit.

Von H. Schüler und H. Gollnow, Berlin-Dahlem¹⁾.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Januar 1938.)

Es ist der Intensitätsverlauf der Linien der CuH-Bande λ 4280 bei Anregung im Bogen und bei Anregung in der mit Wasser und mit flüssiger Luft gekühlten Hohlkathode untersucht worden. Dabei wurde folgendes festgestellt: Im Bogen wird die Verteilung der Moleküle auf die verschiedenen Rotationszustände entsprechend der Boltzmann-Verteilung gefunden. In der Hohlkathode wird dagegen eine andere Verteilung beobachtet, die als Verteilung der Moleküle auf die verschiedenen Rotationszustände durch den Elementarprozeß der Molekülbildung gedeutet wird, da, wie gezeigt wird, die bisher bekannten Effekte für eine Erklärung nicht in Frage kommen. Gleichzeitig ändert sich auch die relative Übergangswahrscheinlichkeit, und die Intensitäten der Linien von einem gemeinsamen Anfangszustand folgen im Gegensatz zum Bogen nicht mehr den Formeln nach Hönl und London. Es wird weiter gezeigt, daß man den Intensitätsverlauf in der Hohlkathode durch eine einfache Beziehung darstellen kann.

Auf unseren Spektralaufnahmen mit gekühlter Hohlkathode²⁾ beobachteten wir gelegentlich Molekülbanden, deren Intensitätsverlauf augenscheinlich nicht dem bisher in der Literatur beschriebenen folgte. Besonders bei der Bande λ 4280 des CuH zeigte sich ein Intensitätsverlauf, der in keiner Weise dem im Bogen zu beobachtenden Bandenbild entsprach. [Siehe Fig. 1, a) Bogenspektrum in Wasserstoffatmosphäre, b) Spektrum der gekühlten Hohlkathode mit Helium als Trägergas.] Wir haben nun Intensitätsmessungen an den Bandenlinien ausgeführt und wollen in der folgenden Arbeit die Resultate beschreiben.

Die CuH-Bande λ 4280 ist nach Frerichs³⁾ die 0 — 0-Bande eines $^1\Sigma - ^1\Sigma$ -Überganges. Sie weist deshalb nur einen *P*- und einen *R*-Zweig

¹⁾ Der eine von uns (H. Gollnow) dankt dem Ministerium für Wissenschaft, Erziehung und Volksbildung für die Bewilligung eines Stipendiums, wodurch ihm die Beteiligung an dieser Arbeit ermöglicht wurde. — ²⁾ H. Schüler u. H. Gollnow, ZS. f. Phys. **93**, 611, 1935; H. Schüler u. Th. Schmidt, ebenda **96**, 485, 1935. — ³⁾ R. Frerichs, ZS. f. Phys. **20**, 170, 1923; vgl. auch E. Bengtsson, ebenda, S. 229; E. Hulthén u. R. V. Zumstein, Phys. Rev. **28**, 13, 1926; Alf Heimer u. Tage Heimer, ZS. f. Phys. **84**, 222, 1933.

auf. Wie zuerst von Ornstein und seinen Schülern¹⁾ gezeigt worden ist, läßt sich der Intensitätsverlauf in den Banden darstellen durch folgende Gleichung:

$$\text{Int.} = \text{const} \cdot i \cdot e^{-\frac{h^2}{8\pi^2 I \cdot k T} \cdot J'(J'+1)}, \quad (1)$$

wo I das Trägheitsmoment des Moleküls im Anfangszustand, k die Boltzmann-Konstante, T die absolute Temperatur, J' die Rotationsquantenzahl des Anfangszustandes und i ein Intensitätsfaktor, der proportional zur Wahrscheinlichkeit des Überganges ist und sich aus den Hönl-Londonschen Intensitätsformeln²⁾ berechnen läßt.

Der Intensitätsverlauf in einer Bande ist also bestimmt durch die Übergangswahrscheinlichkeit und durch die Verteilung der Moleküle auf die verschiedenen Rotationszustände. Wenn man Gleichung (1) logarithmiert, so erhält man folgenden Ausdruck:

$$\log \frac{\text{Int.}}{\text{const} \cdot i} = -\frac{h^2}{8\pi^2 I \cdot k T} \cdot J'(J'+1) \cdot \log e. \quad (2)$$

Trägt man nun den Wert $\log \frac{\text{Int.}}{\text{const} \cdot i}$ als Ordinate und $J'(J'+1)$ als Abszisse

¹⁾ Siehe z. B. L. S. Ornstein u. W. R. van Wijk, ZS. f. Phys. **49**, 315, 1928; W. R. van Wijk, ebenda **59**, 313, 1930; L. S. Ornstein u. W. R. van Wijk, Proc. Acad. Amsterdam **33**, 44, 1930; L. S. Ornstein, H. Brinkmann u. D. Vermeulen, ebenda **34**, 498, 1931; W. Kapuscinski u. I. G. Eymers, ZS. f. Phys. **54**, 246, 1929; W. Lochte-Holtgreven, ebenda **64**, 443, 1930; **67**, 590, 1931. — ²⁾ H. Hönl u. F. London, ZS. f. Phys. **33**, 803, 1925. Siehe auch Artikel W. Weizel, Handb. d. Exp. Phys., Erg.-Werk, Bd. 1.

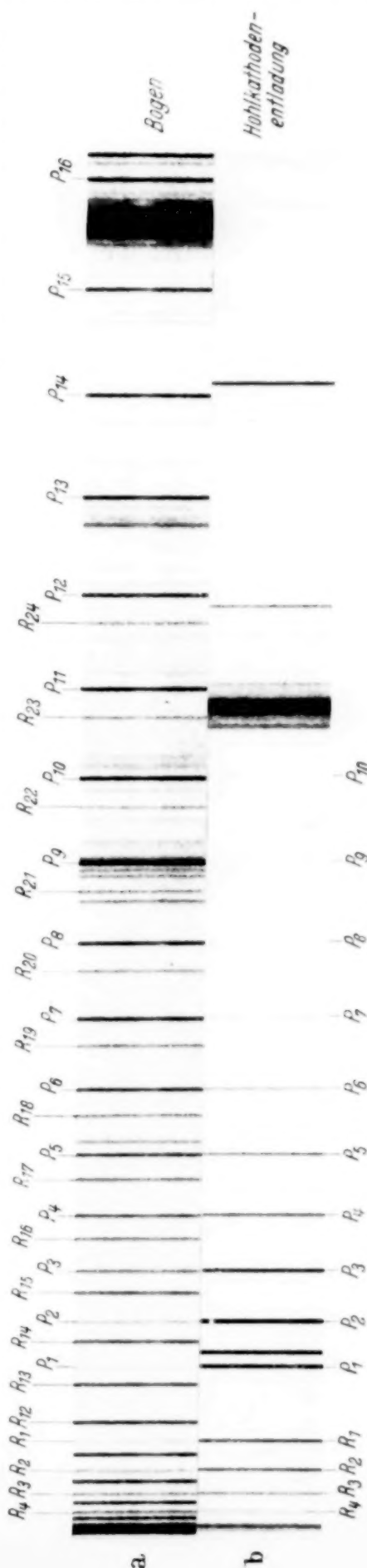


Fig. 1. Cu II λ 4280.

auf, so muß diese Darstellung eine gerade Linie ergeben, wenn die Intensitäten den Hönl-Londonschen Formeln folgen und die Rotationsniveaus der Moleküle Boltzmann-Verteilung aufweisen. Auch wir finden, wie Fig. 2 zeigt, beim CuH im Bogen die erwartete gerade Linie. Und zwar sind hier durch Punkte die ersten acht Linien des *P*-Zweiges, durch Kreuze

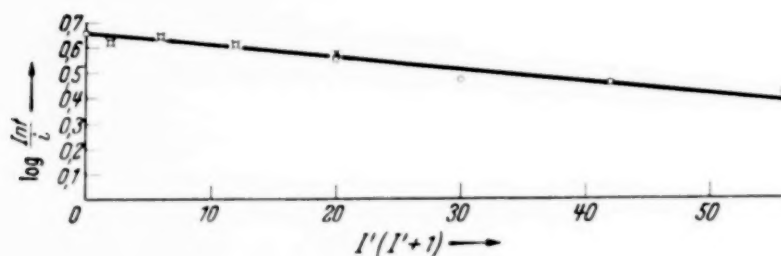


Fig. 2.

die vier ersten Linien des *R*-Zweiges wiedergegeben. Die fehlenden Linien des *R*-Zweiges liegen so nahe dem Bandenkopf, daß wir sie mit unserem Spektralapparat, einem Dreiprismenspektrographen von Zeiss nach Försterling, nicht mehr auflösen können. Man sieht aber deutlich, daß *P*- und *R*-Zweig dieselbe gerade Linie ergeben, wie auch zu erwarten ist. Für den $^1\Sigma - ^1\Sigma$ -Übergang ist nach Hönl und London für den *P*-Zweig

$i = J''$ und für den *R*-Zweig $i = J'' + 1$, wo J''

die Rotationsquantenzahl des Endzustandes ist. Ganz anders liegen nun aber die Verhältnisse, wenn wir die Bande in der gekühlten Hohlkathode erzeugen. Hier erhalten wir für die

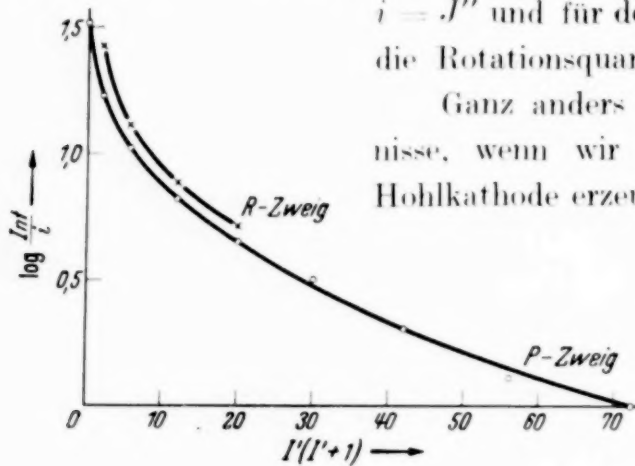


Fig. 3.

gleichen Bandenlinien den in Fig. 3 wiedergegebenen Kurvenzug, der keineswegs einer geraden Linie entspricht; außerdem fallen die Punkte von *P*- und *R*-Zweig nicht mehr zusammen. Der

Unterschied der Kurvenzüge in Fig. 2 und Fig. 3 ist offensichtlich auf die Verwendung der verschiedenen Lichtquellen zurückzuführen. Fig. 2 (Bogen) sagt aus:

1. Die Rotationsniveaus der CuH-Moleküle besitzen Boltzmann-Verteilung.

2. Die relativen Übergangswahrscheinlichkeiten der Linien mit gemeinsamem Anfangsniveau folgen den Hönl-Londonschen Formeln.

3. Die Intensitäten sind nicht durch Inhomogenität der Temperatur der Lichtquelle, Selbstabsorption und andere Effekte im Bereich der untersuchten Linien gestört.

Um das Resultat der Fig. 3 (Hohlkathode) beurteilen zu können, sei auf die Entladungsbedingungen in der Hohlkathode (l. c.) hingewiesen: Der Hohlkathodenkörper besteht aus Kupfer, die Röhre enthält Helium von etwa 1 mm Druck, zu dem Helium ist mittels eines Palladiumrohres etwa 1% Wasserstoff zugesetzt. In der Entladung hat H_α etwa die gleiche Intensität wie die He-Linie λ 7065. Mit Hilfe eines Kreislafs wird durch

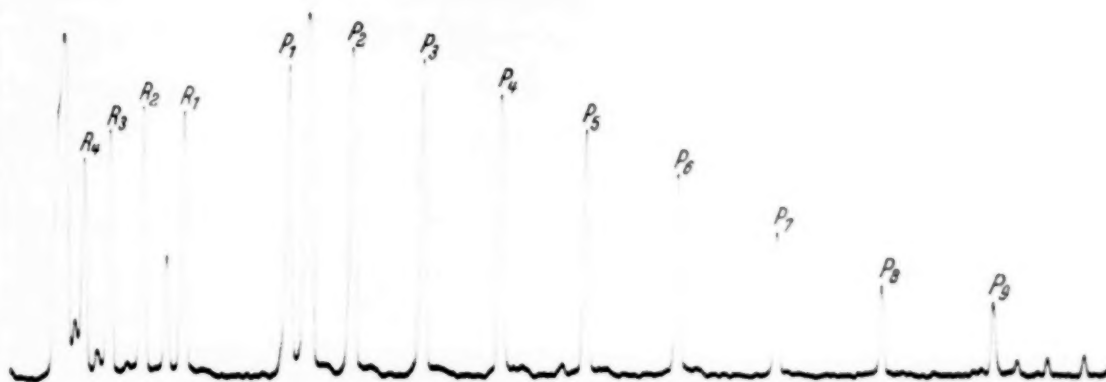


Fig. 4.

flüssige Luft, wie früher beschrieben, das Gemisch von Helium und Wasserstoff ständig von Verunreinigungen gesäubert. Wir erhalten dadurch sowohl in der mit flüssiger Luft als auch in der mit Wasser gekühlten Röhre sehr saubere Spektren. Aus der Intensität unserer Bande im Verhältnis zum Gesamtlichten der Röhre müssen wir schließen, daß die Zahl der im Gasraum vorhandenen CuH-Moleküle sehr gering ist gegenüber Helium, Kupfer und Wasserstoff und damit die Möglichkeit des Zusammenstoßes der CuH-Moleküle untereinander. Wir beobachten (siehe Fig. 4) in beiden Röhren das Intensitätsmaximum bereits bei der zweiten Linie; wir sind also bei der Beobachtung der neunten Linie schon sehr weit vom Maximum entfernt.

Im Hinblick auf die Frage, wie der Kurvenzug der Fig. 3 gedeutet werden muß, sei folgendes bemerkt:

1. Die beim Bogen gefundene gerade Linie (Fig. 2) beweist, daß der Befund in der Röhre nicht von einer Eigenschaft des CuH-Moleküls herrührt, sondern durch die Anregung in der Entladung bedingt ist.

2. Der Intensitätsverlauf in der Röhre kann nicht durch Selbstabsorption gedeutet werden; wir haben durch Änderung des Wasserstoffzusatzes und der Stromstärke (50 bis 100 mA) die Intensität unseres Bandenspektrums so variiert, daß wir bei $4\frac{1}{2}$ Stunden Belichtung die gleiche Schwärzung auf der Platte erzeugten wie bei einer anderen Aufnahme in 10 Minuten. Wir erhielten den gleichen charakteristischen Kurvenverlauf. Ganz abgesehen davon, daß, im Hinblick auf das Fehlen einer Selbstabsorption im Bogen, eine solche in der Hohlkathode noch viel unwahrscheinlicher ist, zeigen diese Versuche mit der Variation der Belichtungszeiten (1 : 25) direkt, daß eine Erklärung des Kurvenzuges hierdurch nicht in Frage kommt. Außerdem geht aus einer Arbeit von Lochte-Holtgreven und Maecker¹⁾, die sich eingehend mit dem Einfluß der Selbstabsorption im Bogen auf den Intensitätsverlauf innerhalb der Cyanbande λ 3883 befassen, hervor, daß in unserem Falle, wo das Maximum bereits beim zweiten Glied liegt, die Selbstabsorption eine Abweichung von der geraden Linie hervorrufen würde, die eine unserem Befund gerade entgegengesetzt verlaufende Krümmung hätte. Auch die Anordnung in der Röhre, wo ja das Helium gegen die Kathodenöffnung (Gasfenster) strömt, ist besonders günstig für die Unterdrückung von Störungen durch Selbstabsorption oder Selbstumkehr. Wir glauben daher mit Sicherheit annehmen zu dürfen, daß in der Hohlkathode die Änderung der Intensitätsverhältnisse gegenüber dem Bogen nicht von Selbstabsorption oder Selbstumkehr herühren.

3. Auszuschließen ist auch eine Erklärung durch Inhomogenität der Temperatur der Lichtquelle. Denn aus der Neigung der Verbindungslinien der einzelnen Punkte des *P*-Zweiges erhalten wir in der wassergekühlten Röhre (300° abs.) folgende Temperaturen:

$$\begin{aligned} P_1 - P_2 &: 36^\circ \text{ abs.}, \\ P_2 - P_3 &: 80^\circ \text{ abs.}, \\ P_3 - P_4 &: 108^\circ \text{ abs.}, \\ P_4 - P_5 &: 200^\circ \text{ abs.}, \\ &\text{usw.} \end{aligned}$$

Das heißt also, diese Temperaturen liegen alle unter der tiefsten Temperatur, die wir bei Verwendung von Wasser als Kühlmittel erwarten können.

4. Obwohl von vornherein wegen der Symmetrieverhältnisse unserer Hohlkathode eine Polarisierung der Bandenlinien nicht zu erwarten war, haben wir doch durch besondere Aufnahmen mit Nicol nachgewiesen, daß

¹⁾ W. Lochte-Holtgreven u. H. Maecker, ZS. f. Phys. **105**, 1, 1937.

der Intensitätsverlauf in der Fig. 3 nicht durch Polarisierungseffekte vertauscht sein kann. Wir erhielten nämlich den gleichen Kurvenverlauf bei Polarisierung wie ohne Polarisierung.

5. Die Wahl des Edelgases ist ebenfalls ohne Einfluß auf den Verlauf des Kurvenzuges, wie uns Versuche mit Argon gezeigt haben. Wir haben für unsere Untersuchung Helium nur deswegen genommen, weil hier im Gegensatz zu Argon keine der von uns beobachteten Bandenlinien von Linien des Edelgases überlagert wird.

6. Ganz allgemein kann man behaupten, daß, wie aus den zahlreichen Arbeiten über Hyperfeinstrukturen hervorgeht, störende Effekte in der Hohlkathode immer viel kleiner sein müssen als im Bogen.

Nach dem soeben Gesagten sind wir also zu der Annahme berechtigt, daß beim CuH in der Hohlkathode die Besetzung der verschiedenen Rotationszustände im angeregten Zustand nicht der Boltzmann-Verteilung genügt. Dafür läßt sich auf Grund des Anregungsmechanismus in der Röhre eine plausible Erklärung finden. Die CuH-Moleküle, die ja kein permanentes Gas sind, sondern im Entladungsraum erst entstehen, werden eine dem Elementarvorgang des Molekülbildungsprozesses entsprechende Verteilung auf die verschiedenen Rotationszustände besitzen. Da nun die bei der Bildung des Moleküls frei werdende Energie im Betrage von 3,2 Volt gerade ausreicht, um die untersuchte Bande (2,9 Volt) anzuregen, so werden im Molekülbildungsprozeß sofort angeregte Moleküle entstehen. Die angeregten Moleküle werden nach etwa 10^{-8} sec ausstrahlen, bevor sie Zusammenstöße erleiden, denn die Zeit zwischen zwei Zusammenstößen beträgt in der Röhre unter den gegebenen Bedingungen etwa 10^{-7} sec. Die Möglichkeit, daß die CuH-Moleküle durch Zusammenstöße untereinander die Besetzung der Rotationsniveaus auf Boltzmann-Verteilung bringen können, ist keinesfalls gegeben. Wir haben also hier den interessanten Fall vor uns, daß wir die Energieverteilung in einem Elementarprozeß beobachten können, bevor die Moleküle durch Zusammenstöße Boltzmann-Verteilung annehmen. Im Bogen, wo die Zeit zwischen zwei Zusammenstößen in der Größenordnung von 10^{-10} sec ist, kann sich, wie das Experiment zeigt, in den Rotationsniveaus die Boltzmann-Verteilung einstellen. Die Möglichkeit, den Elementarprozeß in der Hohlkathodenröhre zu beobachten, ist also an bestimmte Voraussetzungen geknüpft. Die Moleküle müssen bei der Bildung im Elementarprozeß möglichst gleich als angeregte Moleküle entstehen und nach der Ausstrahlung bald aus dem Entladungsraum verschwinden, was bei den CuH-Molekülen beim Berühren der Kathodenwände sicher der Fall ist. Denn sonst könnten

die Moleküle durch Zusammenstöße untereinander in den Rotationsniveaus-Boltzmann-Verteilung annehmen, und dann nach Anregung durch Elektronenstoß in anderer Intensitätsverteilung strahlen, so daß die Intensitätsverteilung des Elementarprozesses gestört würde. In einer Entladung mit N_2 z. B. sind diese Bedingungen nicht verwirklicht und es wird daher dort Boltzmann-Verteilung beobachtet (vgl. z. B. die genannten Arbeiten von Ornstein).

Nachdem wir nun gezeigt haben, daß in der Röhre ein Elementarprozeß der Molekülbildung beobachtet wird, entsteht die Frage, durch welche Formeln sich hier der Intensitätsverlauf darstellen läßt. Wir haben für den Bogen gezeigt, daß im Falle des CuH für den $^1\Sigma - ^1\Sigma$ -Übergang gilt [siehe Gleichung (1)]:

für den P -Zweig:

$$Int. = \text{const } J'' \cdot e^{-cJ'(J'+1)}, \quad (3)$$

für den R -Zweig:

$$Int. = \text{const } (J'' + 1) \cdot e^{-cJ'(J'+1)}, \quad (4)$$

was ja bewiesen ist durch die gerade Linie in der logarithmischen Darstellung (Fig. 2). J' ist die Rotationsquantenzahl des Anfangszustandes, J'' die des betreffenden Endzustandes. Wir können nun zeigen, daß innerhalb unserer Fehlergrenzen für die Intensitäten in der Hohlkathode folgende Beziehungen gelten:

für den P -Zweig:

$$Int. = \text{const} \cdot \sqrt{J''} \cdot e^{-c_0 \cdot J'}, \quad (5)$$

für den R -Zweig:

$$Int. = \text{const} \cdot \sqrt{J'' + 1} \cdot e^{-c_0 \cdot J'}. \quad (6)$$

Trägt man nämlich $\log \frac{Int.}{\text{const} \sqrt{J''}}$ bzw. $\log \frac{Int.}{\text{const} \sqrt{J'' + 1}}$ als

Ordinate und J' als Abszisse auf, wie es in Fig. 5 geschehen ist, so fallen die Punkte von P - und R -Zweig zusammen und liegen auf einer geraden Linie¹⁾.

¹⁾ Auch die Darstellung mit $\sqrt{J'(J'+1)}$ statt J' im Exponenten ergibt eine ähnlich gute Wiedergabe der Experimente, nur daß in diesem Falle der erste Wert des P -Zweiges immer etwas unter der geraden Linie liegt. Wir haben uns deshalb vorläufig für die Darstellung durch $e^{-c_0 \cdot J'}$ entschieden, möchten aber auch auf diese andere, sehr ähnliche Möglichkeit hingewiesen haben; denn sie gestattet, die Formel für den Bogen in die Formel für die Röhre in einfacher Weise dadurch überzuführen, daß man statt der Quantenzahlen die Wurzeln aus den Quantenzahlen schreibt.

Infolge dieser Beziehung kann man nun die Summe der Intensitäten der Linien, die von einem Rotationsniveau ausgehen, d. h. also allgemeiner die Besetzung der Rotationsniveaus durch den Elementarprozeß der

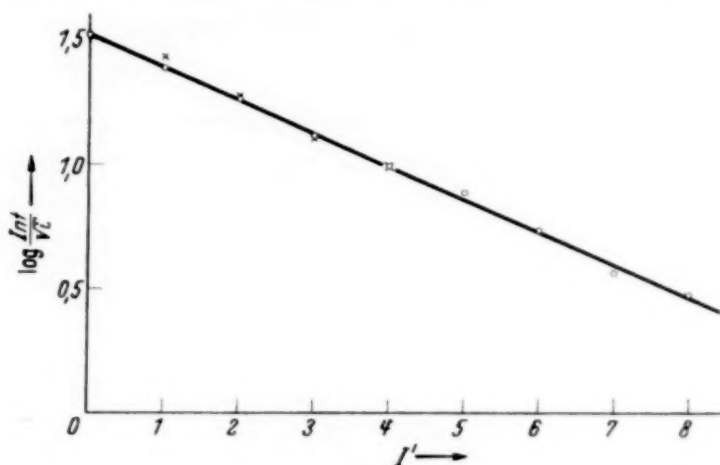


Fig. 5.

Molekülbildung in unserem Falle angeben. Wie das Niveauschema der Fig. 6 zeigt, gehören zu jedem Rotationsniveau (ausgenommen Niveau 0) immer zwei Übergänge (je einer aus dem *P*-Zweig und einer aus dem *R*-Zweig). Nach Gleichung (5) und (6) beträgt die Intensität z. B. der vom Rotationsniveau 1 ausgehenden Linien [*R*(1) und *P*(2)]:

$$\text{Int. (Rot. Niv. 1)} = \text{const} (\sqrt{1} + \sqrt{2}) \cdot e^{-c_0 \cdot 1}$$

oder allgemein für das Rotationsniveau *n*:

$$\begin{aligned} &\text{Int. (Rot. Niv. } n) \\ &= \text{const} (\sqrt{n} + \sqrt{n+1}) \cdot e^{-c_0 \cdot n}. \quad (7) \end{aligned}$$

Wir haben nun weiter die Intensitätsverhältnisse der Linien bestimmt, die ein gemeinsames Anfangsrotationsniveau (vgl.

Fig. 6) besitzen, also $\frac{\text{Int. } P(2)}{\text{Int. } R(1)}$, $\frac{\text{Int. } P(3)}{\text{Int. } R(2)}$ usw.

gebildet. Diese Verhältnisse sind durch die relativen Übergangswahrscheinlichkeiten festgelegt, und lassen sich aus den Hönl-Londonschen Formeln bestimmen. Nach den Gleichungen (3) und (4) hängen diese Verhältnisse nur von *J''*, dem Rotationsniveau des Endzustandes, ab; und zwar sollen sich die Intensitäten der Linien, die vom Anfangsrotationsniveau (1) ausgehen, verhalten wie 2:1, vom Rotations-

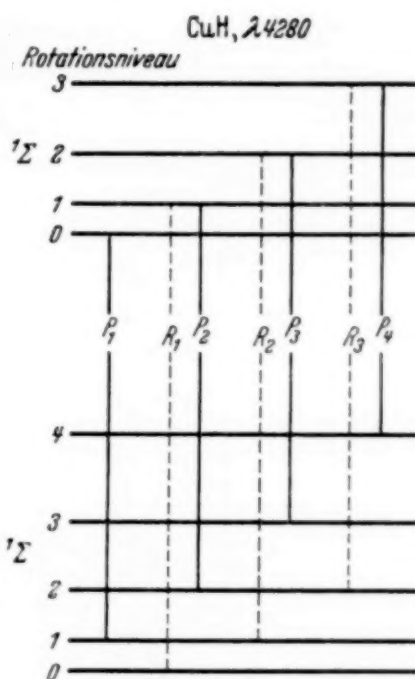


Fig. 6.

niveau 2 wie $3:2 = 1,5$, vom Rotationsniveau 3 wie $4:3 = 1,33$ und vom Rotationsniveau 4 wie $5:4 = 1,25$. Wir haben nun aus den im Bogen beobachteten Intensitäten diese Verhältnisse gebildet und die Mittel aus mehreren Messungen in Tabelle 1 zusammengetragen.

Tabelle 1.

Verhältnis	Gemessen	Berechnet	Abweichung in %
$\frac{\text{Int. } P(2)}{\text{Int. } R(1)}$	2,04	2,00	+ 2
$\frac{\text{Int. } P(3)}{\text{Int. } R(2)}$	1,53	1,50	+ 2
$\frac{\text{Int. } P(4)}{\text{Int. } R(3)}$	1,26	1,33	- 6
$\frac{\text{Int. } P(5)}{\text{Int. } R(4)}$	1,31	1,25	+ 5

Es zeigt sich also, daß innerhalb der Fehlergrenzen die berechneten und beobachteten Werte übereinstimmen. Dagegen zeigt Tabelle 2, daß die Befunde in der Hohlkathode sich nicht so darstellen lassen. Hier sind die Mittel aus mehreren Messungen den gleichen berechneten Werten gegenübergestellt.

Tabelle 2.

Verhältnis	Gemessen	Berechnet	Abweichung in %
$\frac{\text{Int. } P(2)}{\text{Int. } R(1)}$	1,36	2,00	- 32
$\frac{\text{Int. } P(3)}{\text{Int. } R(2)}$	1,25	1,50	- 17
$\frac{\text{Int. } P(4)}{\text{Int. } R(3)}$	1,19	1,33	- 10
$\frac{\text{Int. } P(5)}{\text{Int. } R(4)}$	1,13	1,25	- 10

Wenn man nun in den Gleichungen (5) und (6), die ja den Intensitätsverlauf in der Hohlkathodenentladung richtig darstellen, die Größen $\sqrt{J''}$ und $\sqrt{J'' + 1}$ als diejenigen Faktoren ansieht, welche hier die relative Übergangswahrscheinlichkeit beschreiben, dann sollen sich die Intensitäten der Linien, die vom Rotationsniveau 1 ausgehen, nicht wie $2:1$, sondern wie $\sqrt{2}:\sqrt{1} = 1,41$ verhalten. Ebenso ergibt sich dann für Rotationsniveau 2

statt 3 : 2 der Wert $\sqrt{3} : \sqrt{2} = 1,23$ usw. In Tabelle 3 sind nun diese berechneten Werte mit den gemessenen verglichen.

Tabelle 3.

Verhältnis	Gemessen	Berechnet	Abweichung in %
Int. $P(2)$ Int. $R(1)$	1,36	1,41	- 4
Int. $P(3)$ Int. $R(2)$	1,25	1,23	+ 2
Int. $R(4)$ Int. $R(3)$	1,19	1,16	+ 3
Int. $P(5)$ Int. $R(4)$	1,13	1,12	+ 1

Wir sehen also, daß die relative Übergangswahrscheinlichkeit der Linien mit gemeinsamem Anfangsrotationsniveau hier nicht durch J'' bzw. $J'' + 1$, sondern durch $\sqrt{J''}$ bzw. $\sqrt{J'' + 1}$ wiedergegeben wird.

Wir haben damit im Gegensatz zum Bogen in unserer Entladungsröhre zwei Tatsachen festgestellt:

1. Die Verteilung der angeregten Zustände auf die verschiedenen Rotationsniveaus entspricht nicht der Boltzmann-Verteilung.

2. Die von einem gemeinsamen Anfangsrotationsniveau ausgehenden Linien befolgen nicht die Hönl-Londonschen Intensitätsformeln, in denen die relativen Übergangswahrscheinlichkeiten durch die Quadrate der Matrixelemente dargestellt sind.

Wir möchten nun glauben, daß diese beiden Effekte nicht zufällig zusammen auftreten, sondern, daß der zweite durch den ersten bedingt ist, was wir so ausdrücken können:

Wenn in einem System von Molekülen die Rotationsverteilung nicht mehr der Boltzmann-Verteilung entspricht, wie es hier durch die Molekülbildung im Elementarprozeß verwirklicht sein soll, dann entspricht in diesem System von Molekülen die relative Übergangswahrscheinlichkeit auch nicht mehr den Werten in den Formeln von Hönl und London.

Zu einer solchen prinzipiellen Behauptung ist man nur berechtigt, wenn man zuerst gezeigt hat, daß alle bisher bekannten Erklärungsmöglichkeiten für diese Effekte nicht in Frage kommen. Deshalb haben wir in dieser Arbeit ziemlich eingehend die bisher bekannten Effekte besprochen, die hier zur Erklärung hätten herangezogen werden können. Der Einwand,

daß in der Hohlkathode vielleicht überhaupt die Bandenintensitäten nicht den von Ornstein gefundenen Gesetzmäßigkeiten folgen, läßt sich dadurch zurückweisen, daß Ornstein und van Wijk in ihrer ersten Arbeit (l. c.) beim N_2 gerade die Hohlkathode verwendet haben. Alle Möglichkeiten, die auf irgendwelche spezifischen Eigentümlichkeiten des CuH-Moleküls zurückzuführen wären, z. B. Entkoppelung des Elektronenbahnimpulses, wie sie bei leichten zweiatomigen Molekülen gefunden ist¹⁾, kommen schon deswegen nicht in Frage, weil sich das CuH-Molekül im Bogen erwartungsgemäß benimmt. Auch die Vermutung, daß die Möglichkeit des Aufspaltens der Rotationsniveaus J' durch ein Magnetfeld in $2J' + 1$ Terme für unsere Effekte herangezogen werden könnte, indem diese Terme bei dem Elementarprozeß der Molekülbildung verschieden stark besetzt sein könnten, ist nicht stichhaltig, denn nach Rademacher und Reiche²⁾ sollten sich auch für die magnetischen Teilniveaus die gleichen Intensitätsverhältnisse ergeben.

Bezüglich der Schärfe der Spektrallinien, die ja ein Maß für die Lebensdauer der Moleküle im angeregten Zustand ist, können wir auf Grund unserer Aufnahmen sagen, daß wir scharfe Linien beobachten. Wir haben nämlich die Bande mit Hilfe eines Fabry-Perot-Etalons untersucht und gefunden, daß bei einem Etalonabstand von 11 mm die Linien scharf sind und keine Selbstabsorption oder Selbstumkehr zeigen. Wie groß die Linienschärfe ist, geht daraus hervor, daß wir bereits von der siebenten Linie des P -Zweiges ab die einzelnen Komponenten des Isotopengemisches $^{63}_{29}\text{CuH}$ und $^{65}_{29}\text{CuH}$ getrennt beobachten³⁾. Wir können aus der Linienschärfe schließen, daß das Molekül erst dann abzustrahlen beginnt, wenn der angeregte Zustand wohl definiert ist.

Der Wert der Konstanten C_0 (Neigung der geraden Linie) im Exponenten in den Gleichungen (5) und (6) ändert sich bei unseren verschiedenen Versuchsbedingungen nur unwesentlich. Die extremsten Werte sind 0,3 und 0,4, der Mittelwert liegt bei 0,35⁴⁾. Es ist noch hervorzuheben, daß wir zwischen der mit Wasser und der mit flüssiger Luft gekühlten Röhre keinen bemerk-

¹⁾ R. de L. Kronig und Y. Fujioka, ZS. f. Phys. **63**, 168, 1930. —

²⁾ H. Rademacher und F. Reiche, ebenda **41**, 453, 1927. — ³⁾ Die Frage nach dem Isotopieeffekt der CuH-Banden ist früher bereits diskutiert worden. (Siehe R. Mecke und R. Frerichs, Naturwissensch. **12**, 812, 1924; Alf Heimer und Tage Heimer, l. c.). Dort wurde mitgeteilt, daß erst die Linie $P(23)$ den Isotopieeffekt zeigte. — ⁴⁾ Wenn wir versuchsweise C_0 ebenso definieren wie die Konstante C im Boltzmann-Faktor, so erhalten wir aus $C_0 = 0,35$ eine Quasitemperatur von 29° abs. , das wäre etwa die Wurzel aus der Bandentemperatur des AlH, das wir unter gleichen Bedingungen in unserer Röhre untersuchten.

baren Unterschied des Wertes von C_0 feststellen. Wenn Boltzmannverteilung vorhanden wäre, sollte sich eine Abhängigkeit der Exponentialkonstanten C von der Temperatur schon bemerkbar machen [vgl. Gleichung (1)].

Die Darstellung unserer experimentellen Befunde durch die Gleichungen (5) und (6) bezieht sich auf den $^1\Sigma - ^1\Sigma$ -Übergang beim CuH. Wir wollen nun durch weitere Untersuchungen festzustellen versuchen, ob wir bei anderen Molekülen und anderen Übergängen gleiche oder ähnliche Gesetze feststellen können.

Bei der Durchführung der Experimente hat uns Herr cand. phil. H. Haber wertvolle Hilfe geleistet. Herrn Dr. Wurm danken wir für freundliche Auskunft und Diskussion.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Bereitstellung von Mitteln zu Dank verpflichtet.

Diese Untersuchung wurde mit dankenswerter Unterstützung der I. G. Farbenindustrie, Ludwigshafen-Oppau, durchgeführt.

Untersuchungen über die künstliche Aktivität des Radio-Aluminiums (^{26}Al) und des Radio-Chlors (^{34}Cl).

Von **Helmut Brandt** in Halle a. d. S.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Januar 1938.)

Von den zahlreichen Forschungsarbeiten auf dem Gebiete der künstlichen Radioaktivitäten betrachten verhältnismäßig wenige solche Stoffe, die durch Aktivieren mit α -Teilchen erzeugt worden sind. Denn einmal bieten die α -Prozesse nicht das ausgedehnte Betätigungsfeld, wie es die Neutronenprozesse wegen der überaus zahlreichen Umwandlungsmöglichkeiten eröffnen, zum andern sind bei ihnen auch die experimentellen Schwierigkeiten größer. — In der vorliegenden Arbeit handelt es sich um die Untersuchung der Umwandlungen: $\text{Na}(\alpha; \text{Nn})\text{Al}$ und $\text{P}(\alpha; \text{Nn})\text{Cl}$. — Das Interesse des Physikers richtet sich bei den Umwandlungsprozessen besonders auf die energetischen Verhältnisse. Daher sind gerade die α -Umwandlungen von Bedeutung, weil man es bei ihnen — in weiterem Maße als bei den Neutronenprozessen — in der Hand hat, mit wohldefinierten Geschoßenergien und -zahlen zu arbeiten. Die beiden genannten Kernreaktionen sind zwar schon lange bekannt, die dabei umgesetzten Energien aber noch nicht näher untersucht worden. Die Arbeit will dazu beitragen, diese Lücke zu schließen. — Nebenbei wird eine Methode angegeben, das spezifische Ionisationsvermögen einzelner Positronen exakt zu bestimmen.

Das Ziel der Arbeit.

Beim Beschießen leichter Atome mit α -Teilchen spielen sich vielfach zwei Kernprozesse nebeneinander ab: Der Austausch des eingeschossenen α -Teilchens 1. gegen ein Proton und 2. gegen ein Neutron. Vor allem zeigen die nach der zweiten Art umgewandelten Kerne in mehreren Fällen eine Radioaktivität. Die meisten dieser künstlich-radioaktiven Körper zerfallen unter Aussendung von Positronen. Die Arbeit betrachtet zwei derartige Stoffe, die bisher wegen der geringen Intensität ihrer Effekte nur schwer einer genaueren Untersuchung zugänglich waren: Das durch α -Beschießung von $^{23}_{11}\text{Na}$ erhaltene aktive Aluminiumisotop $^{26}_{13}\text{Al}$ und das aus $^{31}_{15}\text{P}$ erhaltene $^{34}_{17}\text{Cl}$ ¹⁾.

Die Arbeit befaßt sich zunächst damit, die Halbwertszeiten zu überprüfen; ferner wird die Anregungsfunktion, d. h. die Abhängigkeit der Umwandlungswahrscheinlichkeit von den Energien der eingeschossenen α -Teilchen bestimmt, und schließlich werden Absorptionsmessungen angestellt, um Aussagen über die Energie der Positronen machen zu können.

¹⁾ O. R. Frisch, Nature **133**, 721, 1934.

Beschreibung der Meßapparatur.

Alle diese Ergebnisse werden gewonnen lediglich aus Untersuchungen der von den umgewandelten Stoffen ausgesandten Positronenstrahlung nach der Ionisationsmethode. Im Vergleich zu anderen bisher genauer untersuchten Aktivitäten liefern die beiden aktiven Isotope ^{26}Al und ^{34}Cl verhältnismäßig schwache Effekte. Es handelte sich also zunächst darum, eine Apparatur zu entwickeln, die eine genügende Empfindlichkeit und eine ausreichende Konstanz aufweist. Es wurde für die Untersuchungen eine Ionisationskammer kleineren Volumens mit Druckgasfüllung in Verbindung mit dem Hoffmannschen Vakuum-Duantenelektrometer gewählt. Sie besitzt den in Fig. 1 erkenntlichen Aufbau.

Eine geerdete kreis-scheibenförmige Grundplatte enthält in ihrer Mitte die mit Bernstein isolierte Durchführung vom Auffänger zum Elektrometer. Der Ionisationsraum besitzt die Form eines Kegelstumpfes. Der Kegelkörper wird durch einen Ring aus Isolierstoff gegen die Grundplatte abgestützt. Sechs Schrauben, die isoliert durch den Flansch der Kegelkammer

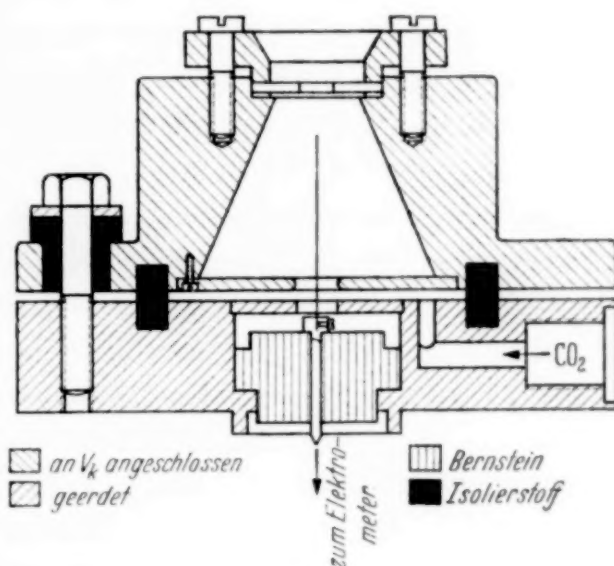


Fig. 1.

geführt sind, drücken diese gegen den Isolerring. Oben wird die Kammer von einem Kupferfenster von $45\ \mu$ Stärke, durch das die Teilchen eingestrahlt werden, verschlossen. Als Kammermaterial wurde Eisen gewählt, da es sich arm an natürlicher radioaktiver Verseuchung gezeigt hatte. Die Kammer-spannung liegt zwischen Kegel und Erde, so daß das Feld in der Kammer zwischen dem Kegel und dem zunächst an Erde liegenden Auffänger verläuft.

Die abgeschiedenen Ladungen wurden, wie schon erwähnt, einem Hoffmannschen Vakuum-Duantenelektrometer zugeführt, das nach der üblichen Art geschaltet war¹⁾. Seine Empfindlichkeit war auf etwa 8000 E.-Qu./mm eingestellt. Die Ionenmengen, die die radioaktive Verseuchung der Umgebung verursachten, wurden durch stetiges Influen-

¹⁾ Yu-Yen Sha, ZS. f. Phys. 107, 111, 1937.

zieren gleichgroßer entgegengesetzter Ladungen kompensiert. Der Elektrometergang wurde photographisch registriert.

Bestimmung der spezifischen Ionisation von Positronen bei Normaldruck.

Die hier untersuchten künstlich-radioaktiven Stoffe senden Positronen aus. Bei den folgenden Messungen kommt es darauf an, aus den abgeschiedenen Ionenmengen auf die Zahl der Teilchen zu schließen. Es erschien daher angebracht, zunächst Messungen über das spezifische Ionisationsvermögen auszuführen. Denn einmal fehlen exakte Bestimmungen im Schrifttum noch ganz, zum anderen liegen die Verhältnisse in der Druckkammer zu unübersichtlich. Es ist nämlich darin keine einheitliche Strahlung vorhanden, da ja die Energieverteilung der Korpuskeln von den verschiedensten Bedingungen beeinflußt wird. Für die Bestimmung war erforderlich: 1. die Zahl der von einer Quelle unter wohldefinierten Bedingungen ausgesandten Positronen quantitativ zu bestimmen; 2. die Ionenmengen, die diese Positronen längs einer bestimmten Bahn bilden, zu messen. — Als Strahlenquelle diente ein Aluminiumblech, das durch Aktivieren mit α -Teilchen erzeugte ^{30}P -Kerne enthielt. Dieses wurde gewählt, weil es von allen künstlich radioaktiven Strahlern die größte Intensität liefert, und weil das Positronenspektrum des ^{30}P ähnlich dem der hier zu untersuchenden Stoffe ist. Die Versuchsbedingungen wurden so gewählt, daß immer die gleiche Zahl von Positronen vorhanden war.

Zunächst wurde ein schmales Bündel von Positronen mit einer Zählrohrapparatur quantitativ gezählt. [Bekanntlich werden unter günstigen Bedingungen β -Teilchen von Zählrohren sämtlich aufgezeigt.]¹⁾ Zur Bestimmung der erzeugten Ionenmengen wurden die Positronen unter den gleichen Bedingungen in eine Ionisationskammer eingeschossen. Diese war mit CO_2 von normalem Druck gefüllt und im übrigen — abgesehen davon, daß sie nicht für Überdruck eingerichtet war — von prinzipiell gleicher Bauart wie die oben beschriebene²⁾. Auch hier wurden die abgeschiedenen Ladungen mit dem Hoffmannschen Duantenelektrometer gemessen. Die Kammer war, genau wie das Zählrohr, durch $150\ \mu\ \text{Al}$ abgeschlossen. Es ergab sich, daß ein Positron beim Durchfliegen der Kammer durchschnittlich 730 Ionen bildete. Die Kammerspannung (etwa 100 Volt) war so hoch bemessen, daß die Wiedervereinigung der Ionen bei Normaldruck

¹⁾ Die benutzte Zählrohrapparatur ist genau beschrieben in der Arbeit von H. K. Müller: Beziehungen zwischen Neutroneneinwirkung und künstlicher Radioaktivität. Hall. Dissert. 1937. — ²⁾ A. Meye, ZS. f. Phys. **105**, 232, 1937.

praktisch vernachlässigt werden kann. Bei einer Kammertiefe von 3,5 cm und unter Berücksichtigung der Rückdiffusion der Positronen an der Eisenplatte, die den Kammerraum nach unten abschließt, ergibt sich eine mittlere praktische Bahnlänge von 5,1 cm. (Es wird hierbei angenommen, daß der Rückdiffusionskoeffizient dem für Elektronen unter gleichen Verhältnissen gefundenen gleich ist: $p = 0,45$.) Somit ergibt sich eine spezifische Gesamtionisation von 140 Ionen/cm. Dieser Wert bezieht sich auf ein Gemisch von Positronen verschiedener Geschwindigkeiten. Nach Untersuchungen mit einem magnetischen Spektrographen¹⁾ besitzt die Strahlung des ^{30}P ein kontinuierliches Spektrum mit einer Grenzenergie von $3,15 \cdot 10^6$ e-Volt und einem flachen Maximum bei 1,0 bis $1,8 \cdot 10^6$ e-Volt. In der Kammer waren aber außerdem die bei der Rückdiffusion in der eisernen Grundplatte verlangsamten Positronen von stärkerem spezifischen Ionisationsvermögen vertreten. Der hier gefundene Wert hat somit nur Gültigkeit, wenn ein derartiges Positronengemisch vorliegt. Bei der für die folgenden Untersuchungen benutzten Kammer sind die Bedingungen für das Auftreten einer derartigen Verteilung ebenfalls gegeben. Zwar sind die Energiespektren der einzelnen künstlich-radioaktiven Strahler untereinander etwas verschieden; jedoch sind die Ionisationsvermögen von Elektronen hoher Geschwindigkeit in einem großen Intervall praktisch konstant. Später wird unser Wert seine Anwendung finden, wenn es sich darum handelt, aus den abgeschiedenen Ionenmengen auf die Zahl der Positronen zu schließen.

Im übrigen werden wir beim quantitativen Auswerten der Versuche, wie allgemein üblich, die für Negatronen bekannten Tatsachen auf Positronen anwenden. — Beim Vergleich der Ionisationswirkungen, die die verschiedenen Strahlenarten auf die Kammer ausüben, ergab sich für die Positronenstrahlen keinerlei anomales Verhalten. Die Stromdruckkurven z. B. zeigen für Negatronen und Positronen gleichmäßig ein Flacherwerden des Anstieges der Ionisation mit dem Drucke, so daß bei 40 kg/cm^2 in unserer Kammer praktisch keine Zunahme mehr festzustellen ist. Dafür verantwortlich sind: Die Absorption und Streuung der Teilchen im Kammergas, und vor allem die Wiedervereinigung der Ionen (Initialrekombination, Säulenrekombination und allgemeine Wiedervereinigung).

Bei Normaldruck zeigen sich die einzelnen α -Teilchen, die der natürlichen Verseuchung des Kammermaterials entstammen, oder deren Muttersubstanz mit der Gasfüllung in die Kammer gelangt ist, als Sprünge im Elektrometer-

¹⁾ A. J. Alichanow u. a., ZS. f. Phys. **93**, 350, 1935.

gang. Eine Beseitigung dieser Störung war dadurch gegeben, daß die α -Ionen, wegen ihrer größeren Dichte, viel eher der Wiedervereinigung gänzlich zum Opfer fallen als die der Elektronen. Bei dem hier benutzten Kammerdruck von 12 bis 15 kg/cm² und der Kammer-spannung von 120 Volt war kein α -Stoß mehr sichtbar, während für die Ionen der leichten Teilchen ein ziemlich hoher Grad von Sättigung vorhanden war.

Die Schwankung des Nulleffekts.

Für die Beurteilung der Fehlermöglichkeiten ist es erforderlich, die Größe des Nulleffekts zu kennen. Dieser wird verursacht von der radioaktiven Verseuchung des Experimentierraumes und der Kammer selbst; außerdem macht sich der Einfluß der kosmischen Strahlung geltend. Der Effekt, der von den β -Teilchen und den schnellen Sekundärelektronen herrührt, nimmt ebenso wie die Positronenionisation mit dem Druck zu und beträgt bei 15 kg/cm² (fast) $2,4 \cdot 10^6$ I/Std. Dieser Verseuchungseffekt ist das Produkt zweier statistischer Werte, der Zahl n der Verseuchungsteilchen (in unserem Falle etwa 600/Std.) und der Zahl der Ionen m , die eines dieser Teilchen in der Kammer bildet. Für die mittlere Schwankung f gilt die Formel:

$$f = \sqrt{nm^2 + mn^2}.$$

Es errechnet sich somit für f : ± 105000 I/Std. Bei Untersuchungen von Stoffen mit langer Halbwertszeit (z. B. ³⁴Cl) tritt dieser Fehler bereits bei der hier benutzten Empfindlichkeit von 8000 bis 10000 E.-Qu./mm in Erscheinung. Die kurze Halbwertszeit von 7 sec des ²⁶Al dagegen läßt die Schwankungen nicht ins Gewicht fallen.

Allgemeiner Gang der Messungen.

Für die Untersuchungen standen Radiumemanationspräparate von einer maximalen Stärke von etwa 30 mC zur Verfügung. Die Emanation wurde in dünnwandige Glaskügelchen gefüllt; diese waren folgendermaßen hergestellt: Ein Glasrohr wurde zu einer Kapillare ausgezogen und am Ende über einer kleinen Bunsenflamme zu einem Kügelchen von etwa 2 mm Durchmesser aufgeblasen. Nach einiger Übung gelang es schließlich, die Wandstärken bis auf ungefähr 10 mm Luftäquivalent herunterzudrücken. Die gefüllten Kügelchen wurden in einer Vorrichtung befestigt, die es ermöglichte, die zu beschießenden Stoffe stets in dieselbe Lage zum Präparat zu bringen, und die aus dem Bündel der radioaktiven Strahlen einen bestimmten Kegel herabblendete. —

Der Gang der Untersuchungen war folgender:

Aus den zu beschießenden Substanzen — in dem einen Falle Natriumfluorid, im anderen elementarer roter Phosphor — wurden bei einem Druck von etwa 800 kg/cm^2 Pillen gepreßt. Diese wurden eine bestimmte Zeit der α -Bestrahlung ausgesetzt, das Na-Salz etwa 1 min, der Phosphor ungefähr die zweifache Halbwertszeit des Radiochlors, also etwa eine Stunde. Zum Verändern der α -Restreichweite wurden zwischen Emanationspräparat und Substanz dünne Goldfolien von wenigen mm Luftäquivalent gelegt. (Glimmerfolien hätten wegen ihres Al-Gehalts zur Vergiftung des Präparats durch ^{30}P -Rückstoßkerne geführt.)

Unter den verschiedenen α -Energien, die das Präparat erzeugt, spielt nur die des RaC' eine Rolle, während die der anderen α -Strahler zu gering sind, um eine merkbare Umwandlung hervorzurufen.

Die Bestimmung der Restreichweiten (RR.) der Emanationspräparate erfolgte nach der von Fränz¹⁾ angegebenen Methode. Es war möglich, diese Dicke mit etwa 0,1 mm Genauigkeit zu bestimmen.

Für die Absorptionsmessungen wurden Kupferbleche verschiedener Dicke auf die Kammer aufgelegt.

Nach einer kurzen Wartezeit wurden die künstlich-aktiven Strahler auf die Ionisationskammer aufgelegt. Bei der Untersuchung des aus Na erzeugten Körpers mit 7 sec Halbwertszeit war es erforderlich, die Wartezeit möglichst abzukürzen und genau zu bestimmen. Sie konnte auf 4 sec herabgedrückt werden, und sie wurde mittels einer Stoppuhr auf 0,1 sec genau ermittelt und beim späteren Auswerten berücksichtigt.

Die photographischen Aufzeichnungen des Elektrometerganges haben die Form von e -Kurven. Ihre Neigung entspricht der Zahl der zerfallenden Kerne. Beim Auswerten der Registrierungen wurden die abgeschiedenen Ionenmengen bestimmt. Dieser Wert wurde dann umgerechnet auf eine bestimmte Emanationspräparatstärke und auf Sättigung, d. h. auf den bei unendlich langer Beschießung eintretenden Fall des Gleichgewichts zwischen neu gebildeten und zerfallenden instabilen Kernen.

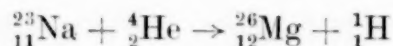
Die Umwandlung ^{23}Na (α ; Nn) ^{26}Al .

Beide hier untersuchten Stoffe, das Natrium und der Phosphor, besitzen nach den bisherigen Erfahrungen nur je ein stabiles Isotop. Zunächst sollen die Versuche und Betrachtungen, die sich auf die Umwandlung des Natriums beziehen, dargestellt werden.

¹⁾ H. Fränz, ZS. f. Phys. 44, 757, 1927.

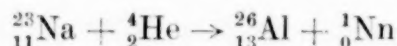
Beim Beschießen des Na mit α -Teilchen ergeben sich zwei Prozesse:

1. Die Umwandlung des Na in Mg unter Hinauswerfen eines H-Teilchens nach der Gleichung

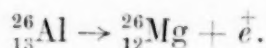


ist schon lange bekannt und mehrfach untersucht worden^{1) 2)}.

2. Der Austausch des α -Teilchens gegen ein Neutron nach der Gleichung



liefert ein instabiles Al-Isotop, das unter Aussendung eines Positrons zerfällt:



Irgendwelche anderen Umwandlungsprozesse, die durch α -Beschießung des Na hervorgerufen würden, sind nach den bisherigen Erfahrungen nicht möglich. Die beobachtete künstliche Aktivität müssen wir dem ${}_{13}^{26}\text{Al}$ zuschreiben, da ja das ${}_{12}^{26}\text{Mg}$ als stabil bekannt ist. Ein chemischer Nachweis des ${}_{13}^{26}\text{Al}$, der bei mehreren anderen künstlich-aktiven Stoffen schon gelungen ist, wird wohl kaum möglich sein wegen der kurzen Halbwertszeit (7 sec) und wegen der schwachen Intensität des Effekts. Dagegen ist durch magnetische Ablenkung die Aktivität tatsächlich als Positronenstrahlung bestätigt worden¹⁾. (Negative Teilchen konnten nicht nachgewiesen werden.) Wir müssen also der Bildung des Radioaluminiums einen zu der Bildung des Radiophosphors (aus dem Al) analogen Verlauf zuschreiben.

Die Halbwertszeit des ${}_{13}^{26}\text{Al}$ wird zu 7 ± 1 sec angegeben³⁾. Die Trägheit des benutzten Elektrometersystems erlaubte nicht, eine derartig kurze Halbwertszeit hinreichend genau zu bestimmen. (Bei den übrigen Messungen zeigte sich diese Trägheit in keiner Weise als Nachteil, da ja die Anordnung die abgeschiedenen Ladungen zeitlich summiert.)

Anregungsfunktion. Für die Erweiterung der Kenntnisse in der Kernphysik sind vor allem die energetischen Verhältnisse bei den Umwandlungsprozessen von Interesse. Die Untersuchung der relativen Ausbeute an Kernen des ${}_{13}^{26}\text{Al}$ in Abhängigkeit von der Energie der eingeschossenen α -Teilchen ergibt die in Fig. 2 dargestellte Anregungskurve. Der Prozeß konnte verfolgt werden bis hinunter zu α -Energien von $6,1 \cdot 10^6$ e-Volt (4,7 cm RR.). Es ist anzunehmen, daß noch etwas geringere Energien den Prozeß herbeiführen können; jedoch erlaubten die schwachen Positronenintensitäten erst einen Nachweis von der angegebenen Energie an aufwärts.

¹⁾ A. König, ZS. f. Phys. **90**, 197, 1934. — ²⁾ A. May u. R. Vaidyanathan, Proc. Roy. Soc. London (A) **155**, 531, 1936. — ³⁾ O. R. Frisch, l. c.

Der Prozeß, der direkt zum stabilen $^{26}_{12}\text{Mg}$ führt, ist noch bei wesentlich geringeren Energien beobachtet worden. Es scheint auch hier, in Übereinstimmung mit anderen Umwandlungsvorgängen zuzutreffen, daß sich das Zahlenverhältnis der beiden möglichen Prozesse mit höheren Energien zugunsten des (α ; Nn)-Prozesses verschiebt. Bei α -Restreichweiten von 4,85 cm ($6,2 \cdot 10^6$ e-Volt) und 5,5 cm ($6,8 \cdot 10^6$ e-Volt) zeigt die Anregungskurve

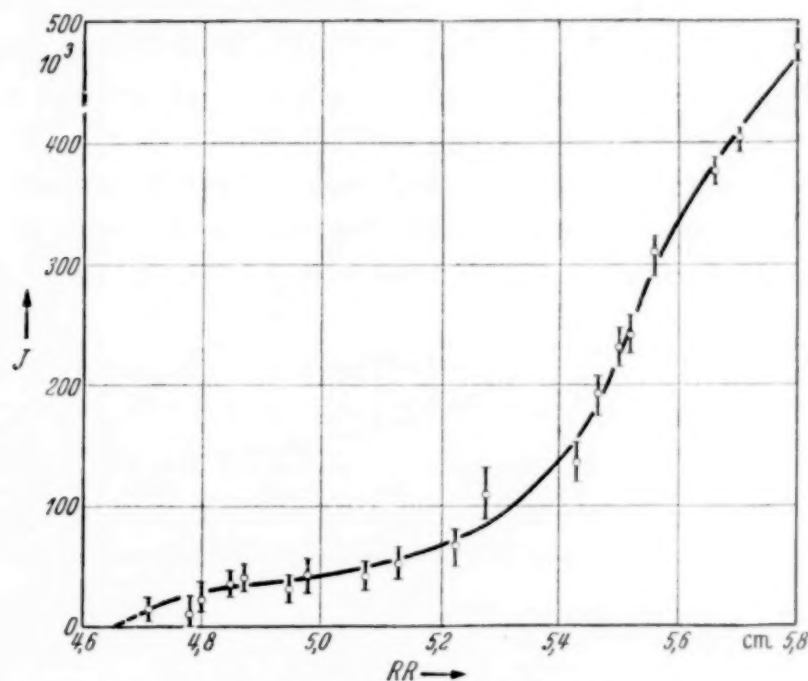


Fig. 2. Anregung der Na-Umwandlung.

einen steileren Anstieg als in der Nachbarschaft. Diese Stellen können als Resonanzniveaus gedeutet werden. Da sich diese Stellen bei den verschiedenen Meßreihen wiederfanden, darf man ihnen Realität zusprechen.

Energie der Positronen des ^{26}Al . Die Kenntnis der Energieverteilung der austretenden Positronen ist ebenfalls von Bedeutung. Um einige Anhaltspunkte zu gewinnen, wurden Absorptionsmessungen der Positronen ausgeführt. Der Stoff war mit einer α -RR. von 5,6 cm aktiviert worden.

Fig. 3 a zeigt die Positronenintensitäten in Abhängigkeit von der Schichtdicke des Cu-Absorbers, Fig. 3 b die Logarithmen der Intensitäten. Es ist jedoch nicht möglich, Einzelheiten des Energiespektrums aus der Absorption zu erkennen. Aus dem Massen-Absorptionskoeffizienten μ/ρ läßt sich die mittlere Energie der Strahlung bestimmen. Bekanntlich hat das exponentielle Absorptionsgesetz auch Gültigkeit für nicht-homogene β -Energien, wenn sie sich um eine maximal vertretene Energie verteilen, wie auch hier die Geradlinigkeit der logarithmischen Kurve zeigt. Der hier

gewonnene Massen-Absorptionskoeffizient betrug, auf Al-Absorption umgerechnet: $\mu/q = 3,67$; das entspricht einer Energie von $0,89 \cdot 10^6$ e-Volt. Aus der Grenzdicke — d. h. der Dicke, die ausreicht, um praktisch alle Positronen zu absorbieren — läßt sich die Maximalenergie des Spektrums

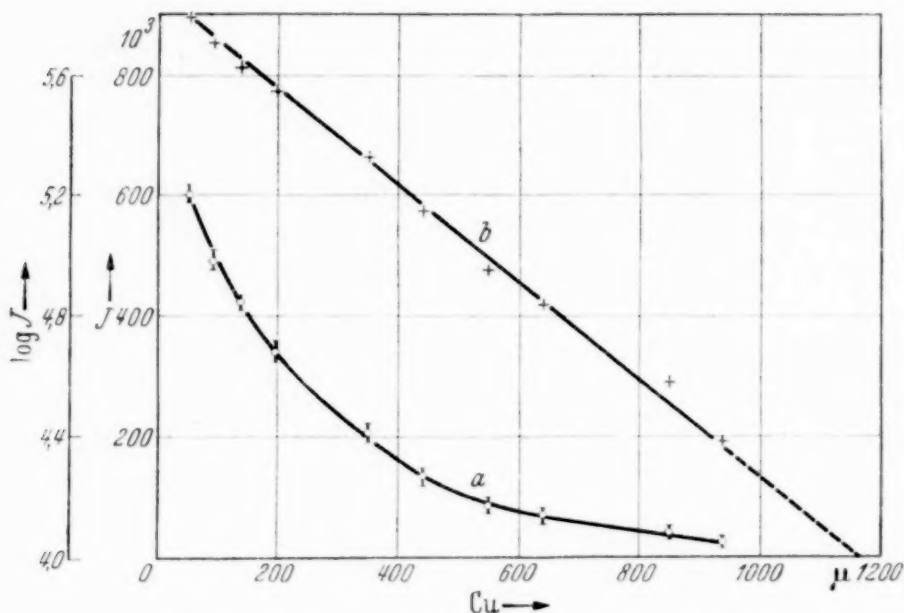


Fig. 3. Absorption der Positronenstrahlung des ^{26}Al .

ermitteln. Die auf Al umgerechnete Grenzdicke beträgt 3,16 mm; das deutet auf eine Maximalenergie von $1,5 \cdot 10^6$ e-Volt hin.

Meßgenauigkeit. Jeder einzelne Punkt der Anregungs- und der Absorptionskurve ist durch Auswerten von 8 bis 15 registrierten Zerfallskurven ermittelt worden. Die kurze Halbwertszeit von 7 sec des Al-Zerfalls verhinderte, daß Schwankungen des Nulleffekts ins Gewicht fielen. Infolgedessen darf man den Werten, trotz der geringen Intensität, einige Genauigkeit zusprechen. Der mittlere Fehler wurde berechnet bei einem maximalen Effekt von $0,5 \cdot 10^6$ E.-Qu. (das entspricht einer Zahl von etwas über 100 Teilchen) zu 3%, bei den mittleren Intensitäten zu 4,5 bis 12%, bei den schwächeren Effekten (kleiner als $0,2 \cdot 10^6$ E.-Qu.) auf etwa 25%. (Die mittleren Fehler sind bei den Kurven angedeutet.)

Energie-Massenbilanz der Umwandlung. Die Betrachtung der Energie-Massenbilanz bei den Umwandlungen ermöglicht es (allerdings nur annähernd), die Mindest- α -Energie zu berechnen, die aufgewendet werden muß, um die Prozesse hervorzurufen. Nach den Erhaltungssätzen müssen die Summen der Massen- und Energiebeträge der Ausgangskomponenten gleich denen der Produkte sein. Bei der α -Umwandlung des Na tritt außerdem eine γ -Strahlung mit einer Quantenenergie von 1,7 bis $1,9 \cdot 10^6$ e-Volt

auf¹⁾. Es ist zwar nicht sicher, ob sie beim (α ; H)-Prozeß oder beim (α ; Nn)-Prozeß entsteht. Die Zahl der γ -Quanten spricht jedoch für den zweiten Fall, so daß die γ -Energien hier mit berücksichtigt werden müssen. Die Umwandlungsgleichung ist also folgendermaßen aufzustellen:

$$\text{Na} + \alpha + E_\alpha = \text{Nn} + E_{\text{Nn}} + \text{Mg} + E_r + e^+ + E_e + E_\gamma.$$

Es bedeuten bzw.: E_α , E_{Nn} , E_r und E_e die kinetischen Energien des α -Teilchens, des Neutrons, des Rückstoßkerns und des Positrons. Es soll berechnet werden, bei welchen Mindest- α -Energien der Prozeß einsetzen kann. [Dies ist nur möglich, wenn die Massen der beteiligten Partikel auf vier Dezimalen genau bekannt²⁾ sind.] Die Energie des Neutrons wird zu etwa $2 \cdot 10^6$ e-Volt angegeben³⁾. Die maximale Energie der Positronenstrahlung von $1,6 \cdot 10^6$ e-Volt ergibt, in Massenäquivalent umgerechnet, 0,0017.

Das Ergebnis, die Energiedifferenz $E_\alpha - E_r$, beträgt umgerechnet: $4,4 \cdot 10^6$ e-Volt. Das bedeutet, daß der Prozeß eine α -Energie erfordert, die größer ist als $4,4 \cdot 10^6$ e-Volt.

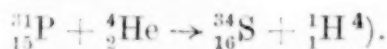
Dieser Minimalwert stimmt nun allerdings mit der beobachteten Mindestenergie von $6,1 \cdot 10^6$ e-Volt nur annähernd überein. Das liegt daran, daß die Massenbeträge nicht mit genügender Genauigkeit bekannt sind. Diese sind z. T. nicht unmittelbar auf massenspektrographischem Wege berechnet worden, sondern auf dem Umwege über Kernreaktionen, bei denen alle beteiligten Massen und Energien, bis auf die eine zu bestimmende, bekannt waren.

Wenn man die Fehlermöglichkeiten berücksichtigt, dann muß man dem oben berechneten Werte der Mindest- α -Energie eine befriedigende Übereinstimmung mit dem Gemessenen zusprechen.

Die Umwandlung ^{31}P (α ; Nn) ^{34}Cl .

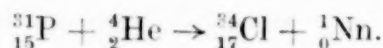
Den Prozessen, die sich beim Beschießen des Phosphors abspielen, muß man einen analogen Verlauf zuschreiben. Es sind wiederum zwei Möglichkeiten vorhanden:

1. Der Austausch des α -Teilchens gegen ein Proton ergibt ein stabiles Schwefelisotop nach der Gleichung:



¹⁾ P. Savel, Ann. de Phys. (11) **4**, 88, 1935. — ²⁾ S. Flüge und A. Krebs, Phys. ZS. **38**, 11, 1937. — ³⁾ P. Savel, l.c. — ⁴⁾ E. Pollard und Ch. I. Brasefield, Phys. Rev. (2) **50**, 890, 1936; 10.

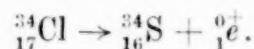
2. Dagegen führt der Austausch des α -Teilchens gegen ein Neutron zum instabilen Chlor nach der Gleichung:



Andere Prozesse, die durch α -Beschließung hervorgerufen würden, sind nach den bisherigen Erfahrungen auch hier nicht zu erwarten.

Daß der aktive Körper tatsächlich Cl ist, konnte eine chemische Untersuchung zeigen¹⁾.

Beim Zerfall des Cl entsteht ein stabiles S-Isotop nach der Beziehung:



Daß die ausgesandte Strahlung mindestens zu 80% aus Positronen besteht, hat Frisch¹⁾ durch magnetische Aufspaltung gezeigt. Es traten, allerdings in geringer Zahl, auch negativ geladene Teilchen auf. Es ist jedoch anzunehmen, daß es sich hierbei um

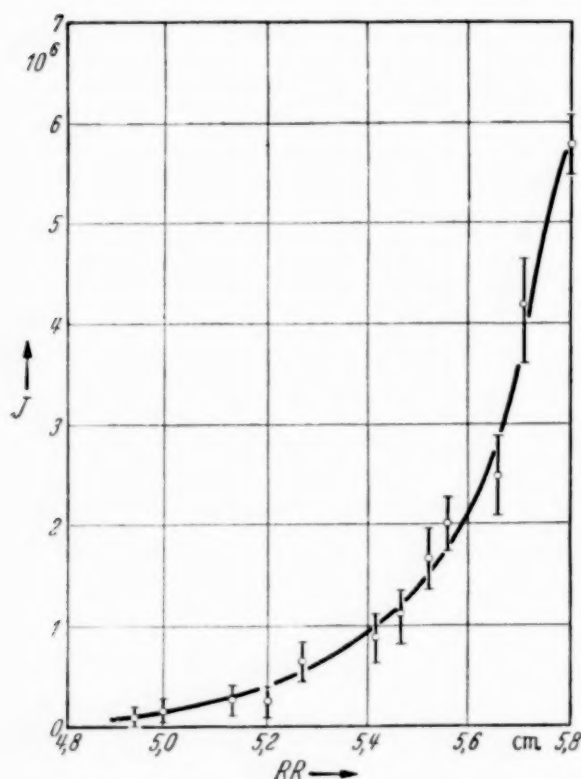


Fig. 4. Anregung der P-Umwandlung.

Die Halbwertszeit des ${}^{34}\text{Cl}$ wurde auf graphischem Wege bestimmt.

Es ergab sich als Mittelwert von 11 Zerfallskurven $\tau = 32,7$ min, als mittlerer Fehler $\pm 3,7$ min. (Frisch erhielt 40 ± 5 min Halbwertszeit; man darf wohl dem hier ermittelten Wert die größere Genauigkeit zusprechen, da er aus der objektiv aufgezeichneten Elektrometerkurve hergeleitet ist.)

¹⁾ O. R. Frisch, l. c.

nehmen, daß es sich hierbei um Verseuchungsteilchen handelte; denn bei den — wegen der magnetischen Aufspaltung — geringen Intensitäten ist zu erwarten, daß die Zahl der Negatronen in der Größe des Zählrohr-Nulleffekts lag. Es sei hier vorweggenommen, daß die hier ausgeführten Untersuchungen ebenfalls für die Richtigkeit der angegebenen Umwandlungsgleichung sprechen: Sie haben gezeigt, daß es sich um eine einheitliche Strahlenart handelt; die Zerfallskurve weist nur eine bestimmte Halbwertszeit auf. Auch die logarithmische Absorptionskurve deutet auf einen einheitlichen Körper hin.

Die Anregungskurve der Umwandlung $P(\alpha; \text{Nu})\text{Cl}$ zeigt die Fig. 4. Sie unterscheidet sich von der Anregungskurve der Na-Umwandlung vor allem dadurch, daß ein meßbarer Effekt erst bei höheren α -Energien beobachtet werden konnte, und daß sie mit größeren α -Energien einen stärkeren Anstieg aufweist. Dieses Verhalten ist bei dem Stoff mit der größeren Kernladungszahl wegen des höheren Potentialwalles zu erwarten. Die niedrigste α -Energie, bei der noch ein deutlicher Effekt erzielt werden konnte, liegt bei $6,3 \cdot 10^6$ e-Volt (4,9 cm RR.). Die Kurve erlaubte es nicht, Anregungsstufen aufzufinden; der steile Anstieg bei 5,5 bis 5,8 cm RR. deutet möglicherweise auf ein Resonanzniveau hin. Leider konnte die Kurve wegen der Begrenzung der maximalen Restreichweite, bei etwa 5,8 cm, nicht weiter verfolgt werden.

Die Positronenenergie des ^{34}Cl (Fig. 5). Der Massenabsorptionskoeffizient μ/ρ der Strahlung des ^{34}Cl wurde bestimmt zu 3,32; das bedeutet eine mittlere Positronenenergie von $1,1 \cdot 10^6$ e-Volt. Bei geringen Absorberdicken wurde zunächst (\sim bis 90 μ Cu) ein schwächerer Abfall der Absorptionskurve gefunden. Das läßt vermuten, daß keine oder nur wenige Positronen geringer Energie im Spektrum des Cl enthalten sind. Die Grenzdicke wurde durch Extrapolation bestimmt zu 0,13 cm Cu, oder auf Al umgerechnet zu 0,495 cm. Diesem Werte entspricht eine β -Energie von $2,5 \cdot 10^6$ e-Volt. — Es ist anzunehmen, daß die Energieverteilung noch weiter hinaufreicht; jedoch wurde der Beobachtung bei noch größeren Grenzdicken eine Schranke gesetzt. — Im Vergleich zu der Positronenstrahlung des ^{26}Al ist also die des ^{34}Cl wesentlich energiereicher.

Meßgenauigkeit. Jeder einzelne Meßpunkt der abgebildeten Kurven ist durch Auswerten von etwa sechs bis acht registrierten Zerfallskurven ermittelt worden. Wie aus den eingezeichneten mittleren Fehlern ersichtlich, ließ sich hier nicht dieselbe Meßgenauigkeit wie beim ^{26}Al -Zerfall erreichen — vor allem wegen der Schwankung des Nulleffekts.

Auch hier konnte wiederum eine Betrachtung der Energie-Massenbilanz die Richtigkeit der gemessenen Energie bestätigen.

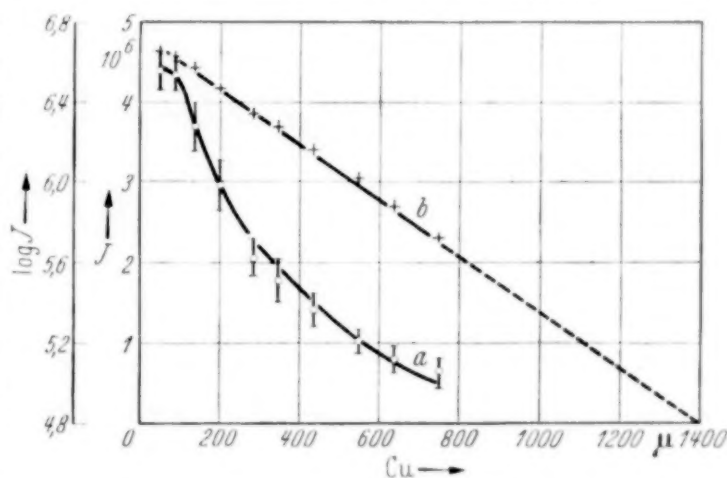


Fig. 5. Absorption der Positronen des ^{34}Cl .

Bestimmung der absoluten Umwandlungswahrscheinlichkeit bei den untersuchten (α ; Nn)-Prozessen.

Es ist schließlich von Interesse, Angaben über die absolute Umwandlungswahrscheinlichkeit $q(E)$ zu machen, d. h. auszusagen, wieviele α -Teilchen einer bestimmten Geschwindigkeit jeweils abgeschossen werden müssen, bis eins von ihnen einen instabilen Kern erzeugt.

Die von den verschiedenen Autoren für andere Stoffe bestimmten Werte weichen außerordentlich stark voneinander ab; sie unterscheiden sich oft um einen Faktor von $\sim 100^*$). Für die hier bestimmten Umwandlungswahrscheinlichkeiten des Na und des P fehlen zum Vergleich die Messungen anderer Autoren. Deshalb ist $q(E)$ auch für die Umwandlung $\text{Al}(\alpha; \text{Nn})$ P ermittelt worden.

Die Zahl der Positronen, und damit der instabilen Kerne, wurde aus den abgeschiedenen Ionenmengen unter Zuhilfenahme des früher ermittelten Wertes des Positronen-Ionisationsvermögens bestimmt. (Dieser Wert bezieht sich zwar nur auf die Positronen von ^{30}P ; jedoch fällt die mögliche Abweichung zwischen dem Ionisationsvermögen der verschiedenen Strahler gegenüber den großen Ungenauigkeiten von q nicht ins Gewicht.)

Bei einer α -Energie von $6,7 \cdot 10^6$ e-Volt betragen die Umwandlungswahrscheinlichkeiten:

$$\text{Al: } q(E) = 1,2 \cdot 10^{-6},$$

$$\text{Na: } q(E) = 0,72 \cdot 10^{-6},$$

$$\text{P: } q(E) = 1,28 \cdot 10^{-8}.$$

Rechnet man, unter Berücksichtigung der Zerfallsgeschwindigkeiten, diese Werte um auf die Zahl der aktiven Kerne, die sich in der beschossenen Substanz maximal vereinigen lassen, so ergeben sich folgende Verhältniszahlen:

$$\text{im Al: } 100,$$

$$\text{„ Na: } 2,3,$$

$$\text{„ P: } 11.$$

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. G. Hoffmann-Leipzig, spreche ich meinen aufrichtigen Dank aus für die Ermöglichung und stetige Förderung dieser Arbeit. Ferner habe ich zu danken Herrn Prof. W. Kast, Herrn Dr. H. Pose und namentlich Herrn Dr. B. Zipprich für wertvolle Unterstützung und zahlreiche Ratschläge.

Der Deutschen Forschungsgesellschaft sei auch hier für die Überlassung eines stärkeren Radiumpräparats gedankt.

Halle a. d. S., Inst. f. Experimentalphysik der Martin-Luther-Univers.

*) A. Meye, l. c.

Über das Kernmoment des Aluminiums¹⁾.

Von **Maria Heyden** und **Rudolf Ritschl** in Berlin-Charlottenburg.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Januar 1938.)

Aus der Hyperfeinstrukturaufspaltung einiger Linien des Al-II-Spektrums wurde mit Hilfe der Landéschen Intervallregel für das mechanische Kernmoment des Aluminiums der Wert $I = 5/2$ ermittelt, für das magnetische der Wert $\mu = 3,7$ KM. Das Ergebnis wird dem kürzlich (siehe unten) von Jackson und Kuhn angegebenen Wert $I = 9/2$ gegenübergestellt und insbesondere bezüglich der etwa möglichen Störungen der Intervallregel diskutiert.

Die Existenz einer Hyperfeinstruktur der Aluminiumlinien konnte zuerst durch einen von uns²⁾ sichergestellt werden. Beobachtet wurden Hyperfeinstrukturen der Bogenlinien 6696 und 6699, 3057 und 3050, sowie der Funkenlinie 2669. Damit war das Vorhandensein eines Kernmoments von der üblichen Größenordnung festgestellt. Aus den Aufspaltungsbildern wurde das mechanische Kernmoment zu $I = 1/2$ geschätzt.

Kürzlich erschien eine Arbeit von Jackson und Kuhn³⁾ über die Hyperfeinstrukturen der Bogenlinien 3944, 3961, 3082 und 3093, die durch Absorption am Atomstrahl erhalten wurden. Aus dem Intensitätsverhältnis der beiden Komponenten der Linie $\lambda = 3082$ Å ($3^2P_{1/2} - 3^2D_{3/2}$) schließen die Verfasser auf $I = 9/2$ als mechanisches Kernmoment des Aluminiums.

Um diese auffallende Diskrepanz zu klären, wurden neue Aufnahmen von Al-Hyperfeinstrukturen gemacht, und zwar an den Funkenlinien (Al II) $\lambda = 2669, 7063, 7042, 6816, 6823$ und 6837 . Als Lichtquelle diente für die Linie 2669 eine mit flüssiger Luft gekühlte Al-Hohlkathode mit Argonfüllung in der schon früher angegebenen Form⁴⁾, für die im roten Spektralgebiet liegenden Linien eine wassergekühlte Sparhohlkathode nach Schüler und Gollnow⁵⁾ mit Neonfüllung. Die spektroskopische Anordnung bestand in geeigneten Prismenapparaten als Vorzerleger und Fabry-Pérot-Etalons als Interferometer. [2669 wurde beobachtet mit einem Hilgerschen Littrow-Apparat unter Verwendung eines Quarzflußspat-achromaten mit 45 cm Brennweite zur Abbildung der Interferenzen auf den Spalt (früher $f = 30$ cm), die roten Linien mit einem Zeiss-Dreiprismen-spektrographen.] Für 2669 waren die Pérot-Fabry-Platten teils mit Hoch-

¹⁾ Über die Funkenlinie 2669 siehe auch R. Ritschl, Phys. ZS. im Druck.

— ²⁾ R. Ritschl, Nature **131**, 58, 1933. — ³⁾ D. A. Jackson u. H. Kuhn, ebenda **140**, 110, 1937; Proc. Roy. Soc. London (A) **164**, 48, 1938. —

⁴⁾ R. Ritschl, ZS. f. Phys. **79**, 1, 1932. — ⁵⁾ H. Schüler u. H. Gollnow, ebenda **93**, 611, 1935.

heimischer Legierung, teils mit Aluminium¹⁾, für die roten Linien mit Silber verspiegelt.

Bei hinreichend langer Belichtungszeit ergab sich für die Linie $\lambda = 2669 \text{ \AA}$ ($3s^2^1S_0 - 3s3p^3P_1$) ein aus drei Komponenten bestehendes Aufspaltungsbild (siehe Fig. 1), woraus mit Sicherheit auf ein mechanisches



Fig. 1. Photometerkurve einer Aufnahme der Linie $\lambda = 2669 \text{ \AA}$ ($3s^2^1S_0 - 3s3p^3P_1$) mit 10 mm Etalon.

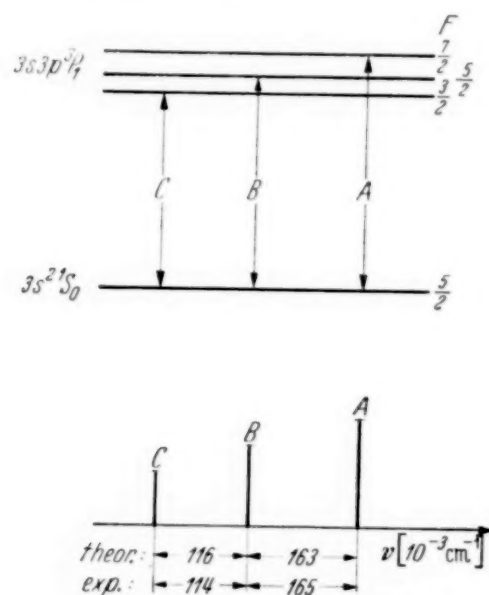


Fig. 2. Termeschema und Aufspaltungsbild der Linie $\lambda = 2669 \text{ \AA}$ ($3s^2^1S_0 - 3s3p^3P_1$).

Kernmoment $I > 1/2$ geschlossen werden muß. Andererseits ließ sich mit den beobachteten Intervallverhältnissen ein Kernmoment von $I = 9/2$ nicht vereinbaren. Die Messungen an zwei verschiedenen Aufnahmen mit 8 und 10 mm Etalon, bei denen auf jeder Seite des Zentrums vier Ordnungen ausgemessen werden konnten, sowie die daraus erhaltenen Mittelwerte der Komponentenabstände mit Angabe der mittleren quadratischen Fehler sind in Tabelle 1 enthalten (Fig. 2).

Tabelle 1. $\lambda = 2669 \text{ \AA}$.

Etalon	Beobachter	Komponentenabstände: $\Delta \nu \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	
		$\Delta \nu_{A-C}$	$\Delta \nu_{B-C} : \Delta \nu_{A-B}$
8 mm	R.	288	121 : 167
10 „	R.	278	113 : 165
10 „	R.	280	113 : 167
10 „	H.	273	106 : 167
10 „	H.	274	114 : 160
Mittelwerte:		279 ± 6.1	$114 : 165$ $\pm 4.4 \pm 2.7$

¹⁾ R. Ritschl u. H. Lesche, Phys. ZS. **38**, 226, 1937.

Im Mittel ergaben die Messungen also ein Intervallverhältnis von 165 : 114. Für eine Gesamtaufspaltung von $279 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ sollte man nach der Landéschen Intervallregel für die mechanischen Kernmomente $3/2$, $5/2$ bzw. $7/2$ folgende Intervallverhältnisse erwarten:

$I =$	$3/2$	$5/2$	$7/2$
Intervallverhältnis . .	174 : 105	163 : 116	157 : 122
Abweichung	9	2	8

Die Abweichung von dem beobachteten Intervallverhältnis ist damit am kleinsten für $I = 5/2$ und liegt für diesen Wert innerhalb des Meßfehlers.

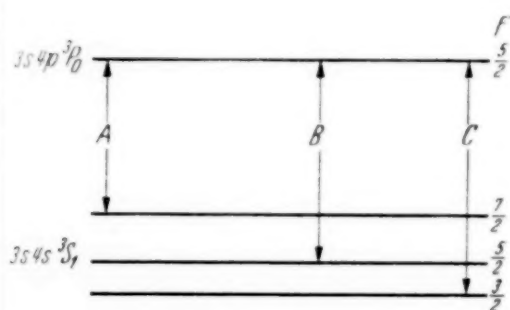


Fig. 3. Termschema und Aufspaltungsbild der Linie $\lambda 7063 \text{ \AA}$ ($3s4s\ ^3S_1 - 3s4p\ ^3P_0$).

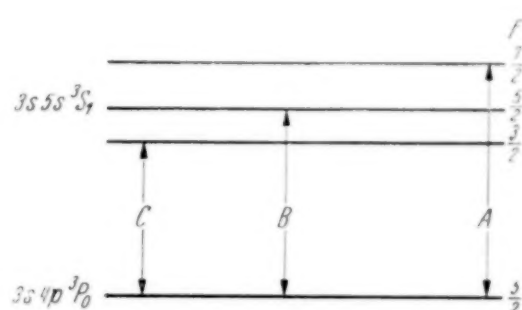


Fig. 4. Termschema und Aufspaltungsbild der Linie $\lambda 6816 \text{ \AA}$ ($3s4p\ ^3P_0 - 3s5s\ ^3S_1$).

Für die im roten Spektralgebiet liegenden Linien betrugen die Belichtungszeiten bei Entladungsstromstärken von etwa 100 mA rund 7 Stunden. — Die Hyperfeinstrukturen der beiden Linien

$$\lambda = 7063 \text{ \AA} \quad (3s4s\ ^3S_1 - 3s4p\ ^3P_0),$$

$$\lambda = 6817 \text{ \AA} \quad (3s4p\ ^3P_0 - 3s5s\ ^3S_1)$$

zeigen in den Aufnahmen mit 7,5 bzw. 6 und 1 mm Etalon je drei deutlich voneinander getrennte Komponenten, woraus ebenfalls auf ein mechanisches Kernmoment $I > 1/2$ geschlossen werden muß. Die Messungen an den Aufspaltungen der beiden Linien sind in Tabelle 2 und 3 enthalten (siehe auch Fig. 3 und 4).

Tabelle 2. $\lambda = 7063 \text{ \AA}$.

Etalon	Beobachter	Komponentenabstände: $\Delta \nu \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	
		$\Delta \nu_{C-A}$	$\Delta \nu_{C-B} : \Delta \nu_{B-A}$
7,5 mm	H.	546	222 : 324
4 ..	R.	565	235 : 330
4 ..	H.	569	245 : 324
6 ..	R.	531	217 : 314
6 ..	H.	536	220 : 316
6 ..	H.	539	224 : 315
Mittelwerte:		$548 \pm 14,4$	$227 : 321$ $\pm 9,8 \pm 5,9$

Intervallverhältnis: 321 : 227.

Der beim Ausmessen dieser Linie auftretende relativ große Fehler ist auf Überstrahlung durch benachbarte Linien zurückzuführen. Die nach der Intervallregel für die Gesamtaufspaltung von $0,548 \text{ cm}^{-1}$ berechneten Intervallverhältnisse sind für die Kernmomente:

$I =$	$3/2$	$5/2$	$7/2$
Intervallverhältnis	343 : 205	320 : 228	308 : 240
Abweichung vom gemessenen Wert .	22	1	13

Tabelle 3. $\lambda = 6817 \text{ \AA}$.

Etalon	Beobachter	Komponentenabstände: $\Delta \nu \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	
		$\Delta \nu_{A-C}$	$\Delta \nu_{B-C} : \Delta \nu_{A-B}$
4 mm	R.	518	214 : 304
4 ..	H.	512	207 : 305
4 ..	H.	510	206 : 304
4 ..	H.	517	214 : 303
6 ..	R.	520	212 : 308
6 ..	H.	518	210 : 308
Mittelwerte:		$516 \pm 3,6$	$211 : 305$ $\pm 3,2 \pm 2,0$

Intervallverhältnis: 305 : 211.

Nach Landé erhält man bei der Gesamtaufspaltung $516 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ für:

$I =$	$3/2$	$5/2$	$7/2$
Intervallverhältnis . .	322 : 193	301 : 215	290 : 226
Abweichung	17	4	15

Damit ergibt sich aus den Aufspaltungsverhältnissen der drei Terme $3s3p^3P_1$, $3s4s^3S_1$ und $3s5s^3S_1$ unter Zugrundelegung der Landéschen Intervallregel mit hoher Wahrscheinlichkeit das mechanische Kernmoment von Aluminium zu $I = 5/2$. (Über die Berechtigung, die Landésche Intervallregel anzuwenden, siehe unten.)

Außer den genannten Linien, die alle Feinstrukturübergänge von $J = 1$ nach $J = 0$ sind, wurden noch die Linien $\lambda = 6823 \text{ \AA}$ ($3s4p^3P_1 - 3s5s^3S_1$), $\lambda = 6837 \text{ \AA}$ ($3s4p^3P_2 - 3s5s^3S_1$) und $\lambda = 7042 \text{ \AA}$

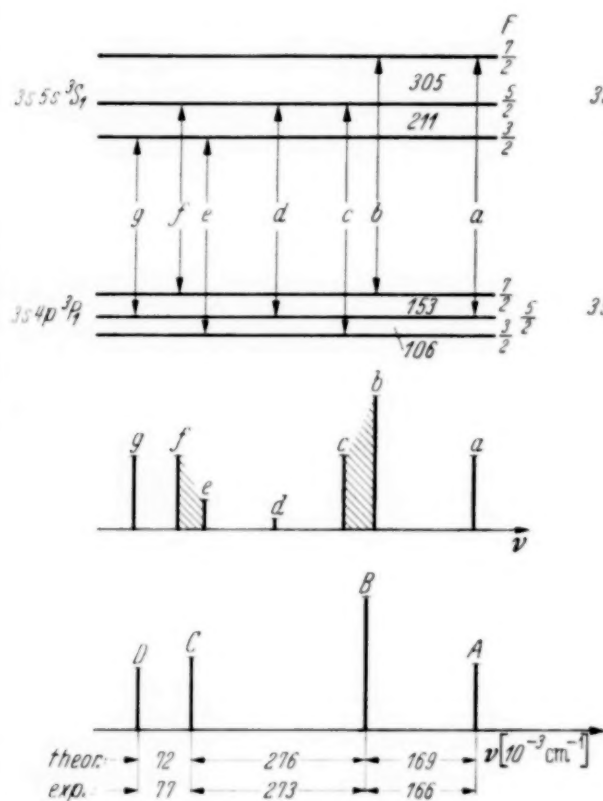


Fig. 5.

Termeschema und Aufspaltungsbild der Linie $\lambda = 6823 \text{ \AA}$ ($3s4p^3P_1 - 3s5s^3S_1$) mit $A(3s4p^3P_1) = 1/2 A(3s5s^3S_1)$.

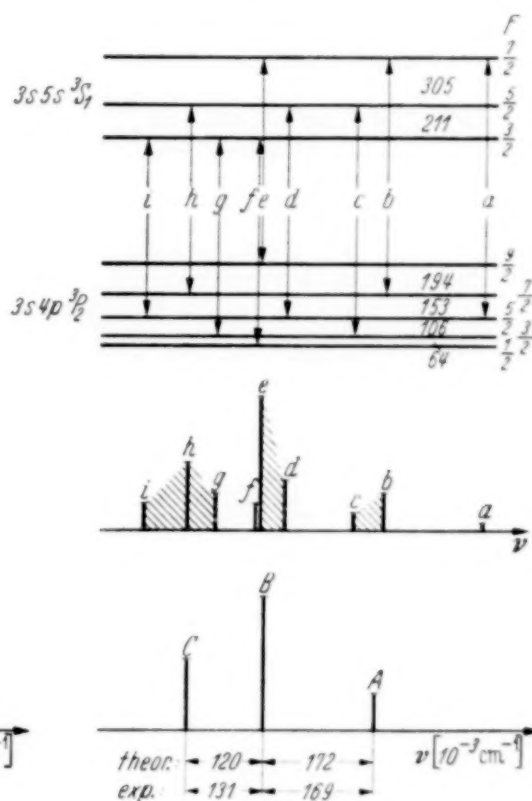


Fig. 6.

Termeschema und Aufspaltungsbild der Linie $\lambda = 6837 \text{ \AA}$ ($3s4p^3P_2 - 3s5s^3S_1$) mit $A(3s4p^3P_2) = 1/2 A(3s5s^3S_1)$.

($3s4s^3S_1 - 3s4p^3P_2$) untersucht. Die Meßergebnisse an den genannten Linien sind in Tabelle 4 enthalten (siehe auch Fig. 5, 6, 7).

Tabelle 4.

λ	Übergang	Komponentenabstände: $\Delta \nu \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$		
		$\Delta \nu_{A-B}$	$\Delta \nu_{B-C}$	$\Delta \nu_{C-D}$
6823 Å	$3s4p^3P_1 - 3s5s^3S_1$	166	273	77
6837 Å	$3s4p^3P_2 - 3s5s^3S_1$	169	131	
7042 Å	$3s4s^3S_1 - 3s4p^3P_2$	143	178	

Hier ist jedoch die Struktur nicht voll aufgelöst, d. h. jede einzelne Komponente besteht aus mehreren, die sich mit einer gewissen Breite überlagern. Daher konnte der Intervallfaktor der $3P$ -Terme nur indirekt – und zwar nach einem von Fisher und Goudsmit¹⁾ angegebenen graphischen Verfahren – ermittelt werden. Es ergab sich, daß sich das gemessene

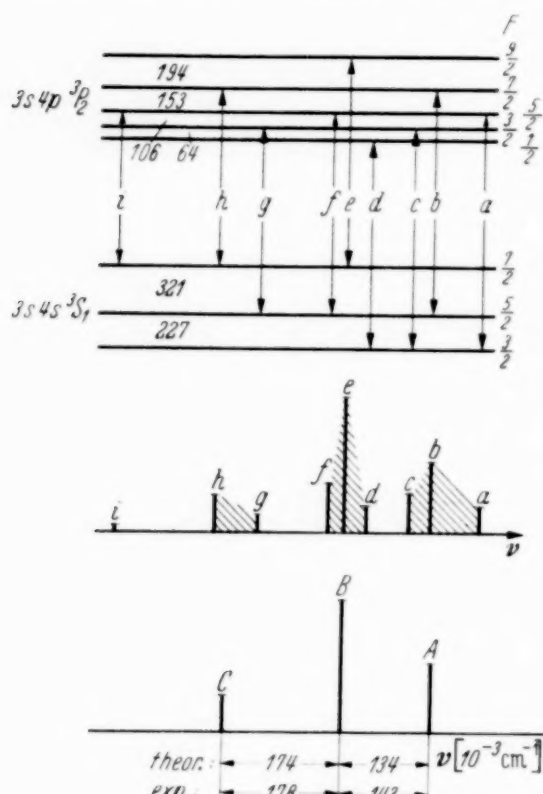


Fig. 7.

Termeschema und Aufspaltungsbild der Linie $\lambda = 7042 \text{ \AA}$ ($3s4s\ ^3S_1 - 3s4p\ ^3P_2$) mit $A(3s4p\ ^3P_2) = \frac{1}{2} A(3s5s\ ^3S_1)$.

Bei der Bestimmung des mechanischen Kernmoments von Aluminium aus dem Al II-Spektrum wurde ausschließlich von der Landéschen Intervallregel Gebrauch gemacht, die aber nur dann Gültigkeit besitzt, wenn keine Störungen durch benachbarte Terme und kein merkliches Kernquadrupolmoment vorliegen.

Eine Störung durch ein Kernquadrupolmoment scheint ausgeschlossen durch die Übereinstimmung des Ergebnisses aus den Aufspaltungen des $3s3p\ ^3P_1$ - und der $3sn\ ^3S_1$ -Terme – letztere haben eine hinsichtlich der Elektronen kugelsymmetrische Ladungsverteilung.

¹⁾ S. Fisher u. S. Goudsmit, Phys. Rev. **37**, 1059, 1931. — ²⁾ Für den Intervallfaktor A und die Gesamtaufspaltung eines Terms mit der inneren Quantenzahl J gilt bekanntlich $\Delta\nu_{\text{ges}} = AJ(2I+1)$ für $I \geq J$.

Aufspaltungsbild am besten deuten läßt mit einem Kernmoment $I = \frac{5}{2}$; die Intervallfaktoren A ²⁾ waren:

$$A(3s4p\ ^3P_1) = \frac{1}{2} A(3s5s\ ^3S_1),$$

$$A(3s4p\ ^3P_2) = \frac{1}{2} A(3s5s\ ^3S_1).$$

Das ist auch theoretisch angenähert zu erwarten, solange im wesentlichen das $3s$ -Elektron für die Aufspaltung verantwortlich gemacht wird (siehe S. 746). Fig. 5, 6 und 7 enthalten den Vergleich des gemessenen Aufspaltungsbildes mit dem aus den gefundenen Intervallfaktoren und theoretischen Intensitäten berechneten.

Die Strukturen der beobachteten Al II-Linien sprechen also übereinstimmend für das mechanische Kernmoment $I = \frac{5}{2}$.

Nach Shenstone und Russell¹⁾ folgen die hier untersuchten Terme noch in guter Näherung einer Ritzschen Formel. Weiter ist die Energiedifferenz zwischen Triplett- und Singulettermen groß gegen die Hyperfeinstrukturaufspaltung. Wendet man das von Bacher und Goudsmit²⁾ angegebene Verfahren zur Berechnung der Störungen von Hyperfeinstrukturtermen an, so zeigt sich, daß die Verschiebung in den $3s3p^3P$ -Termen durch benachbarte Komponenten dieses Multipletts wesentlich kleiner als 10^{-3} cm^{-1} sein sollte und daß sie selbst für die nur noch geringen Multiplett-Abstände von $3s4p^3P$ innerhalb der Meßfehler liegt. Unterstützt wird diese Überlegung durch die Tatsache, daß man aus dem Intervallverhältnis der Aufspaltungen sowohl von $3s3p^3P_1$ als auch von $3sns^3S_1$ in Übereinstimmung den Wert $I = 5/2$ erhält.

Der Grund, warum eine Diskrepanz zu dem von Jackson und Kuhn mitgeteilten Wert $I = 9/2$ besteht, könnte vielleicht in folgenden Tatsachen zu suchen sein:

1. Allgemein sind Intensitätsmessungen — vor allem unter den Bedingungen der Absorption aus einer breiten Emissionslinie heraus — sicher ungenauer als Abstandsmessungen.

2. Im besonderen: Das Kernmoment wurde von den genannten Autoren aus dem Intensitätsverhältnis der beiden Komponenten der Linie 3082 ($3^2P_{1/2} - 3^2D_{3/2}$) ermittelt, wobei sich ergab, daß die nicht aufgelöste Aufspaltung des $^2D_{3/2}$ -Terms etwa $0,03 \text{ cm}^{-1}$ beträgt und die des $^2P_{1/2}$ -Terms $0,048 \text{ cm}^{-1}$. Jede der beiden Komponenten von 3082 besteht aus drei gegeneinander verschobenen Teilkomponenten, die sich mit einer gewissen Breite, aber nicht in ihren Maxima überlagern. Dies kann zu einer Verfälschung des Intensitätsverhältnisses führen, sofern dieses nicht aus der Gesamt-, sondern aus der Maximalintensität der Komponentengruppe bestimmt wird. Darüber hinaus bleibt es unsicher, wieweit sich in einer Komponente die Absorption der Nachbarkomponenten bemerkbar macht.

3. Aus der offenbar verkehrten Lage der Hyperfeinstrukturterme von $3^2D_{3/2}$ geht hervor, daß hier eine Störung durch benachbarte Terme vorliegt, wodurch aber außer den Intervallverhältnissen auch die Intensitäten gestört werden können.

¹⁾ A. G. Shenstone und W. Russell, Phys. Rev. **39**, 415, 1932. —

²⁾ S. Goudsmit und R. F. Bacher, ebenda **35**, 1325, 1930; **43**, 894, 1933.

Abschätzung des magnetischen Kernmoments.

Für die beiden untersuchten Terme: $3s4s^3S_1$ und $3s5s^3S_1$ setzt sich der Intervallfaktor A (siehe Anm. S. 744) folgendermaßen aus den Aufspaltungsfaktoren a der einzelnen Elektronen zusammen [siehe Goudsmit¹⁾]:

$$\begin{aligned} A(3s4s^3S_1) &= \frac{1}{2}a(3s) + \frac{1}{2}a(4s), \\ A(3s5s^3S_1) &= \frac{1}{2}a(3s) + \frac{1}{2}a(5s). \end{aligned}$$

Für die Größe der Aufspaltung der 3S_1 -Terme ist in erster Linie das $3s$ -Elektron verantwortlich zu machen, während die Wechselwirkung des $4s$ - bzw. $5s$ -Elektrons mit dem Kern sicher nur einen kleinen Beitrag liefert, der mit wachsender Hauptquantenzahl geringer wird. Man begeht daher kaum einen wesentlichen Fehler, wenn man in

$$A(3s5s^3S_1) = \frac{1}{2}a(3s) + \frac{1}{2}a(5s)$$

den Wert $a(5s) \approx 0$ setzt, hinsichtlich der Tatsache, daß $A(3s5s^3S_1)$ nur um einige Prozent kleiner ist als $A(3s4s^3S_1)$. Die gemessenen Aufspaltungen der beiden Triplett-S-Terme, für die $\Delta\nu = 6A$ ist, ergeben die Intervallfaktoren:

$$\begin{aligned} A(3s4s^3S_1) &= 0,091 \text{ cm}^{-1}, \\ A(3s5s^3S_1) &= 0,086 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

Mit $a(5s) \approx 0$ und $A(3s5s^3S_1) = 0,086 \text{ cm}^{-1}$ ergibt sich:

$$a(3s) = 0,172 \text{ cm}^{-1} \pm 0,006 \text{ cm}^{-1}.$$

Aus diesem Wert und $A(3s4s^3S_1) = 0,091 \text{ cm}^{-1}$ folgt, daß $a(4s)$ kaum größer als $0,01 \text{ cm}^{-1}$ sein kann. Damit ist zu erwarten, daß die Vernachlässigung von $a(5s)$ einigermaßen berechtigt ist. Der Unsicherheit in der Extrapolation von $a(3s)$ wird man genügend Rechnung tragen, wenn man zur Berechnung des magnetischen Moments aus der Goudsmitschen Formel

$$a(3s) = 0,172 \pm 0,01 \text{ cm}^{-1}$$

setzt. Dann gilt:

$$\mu = \frac{1838 \cdot I \cdot a(3s) \cdot n^{*3}}{15,5 \cdot Z(1+z)^2 \cdot (1 - ds/dn) \cdot \kappa} \text{ KM.},$$

¹⁾ S. Goudsmit, Phys. Rev. **37**, 663, 1931.

wo für n^* die effektive Hauptquantenzahl des Al III-Grundterms zu setzen ist. Mit $n^* = 2,075$, $ds/dn = -0,0175$, $Z = 13$, $z = 2$, $\alpha = 1,04^1)$ und $I = 5/2$ erhält man:

$$\mu = 3,7 \pm 0,3 \text{ KM.}$$

als magnetisches Kernmoment des Aluminiums.

Die Aufnahmen an der Linie 2669 wurden in der Phys.-Technischen Reichsanstalt, diejenigen an den roten Linien im Phys. Institut der T. H. Berlin gemacht.

Wir möchten an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. Kopfermann für die wertvollen anregenden Diskussionen herzlich danken.

Der eine von uns (M. Heyden) dankt der Preuß. Akademie der Wissenschaften für Beihilfe zu dieser Arbeit. Desgleichen der „Lindes Eismaschinen G. m. b. H.“ für das kostenlos überlassene Neon.

¹⁾ G. Racah, ZS. f. Phys. **71**, 431, 1931.

Quantitative Untersuchungen der Polarisation der Raman-Linien von Kristallen.

Von **Heinrich Michalke** in Breslau.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Februar 1938.)

Es werden die Depolarisationsgrade und die Intensitäten von Raman-Linien bei verschiedenen Kristallstellungen an Kalkspat, Quarz und Beryll untersucht und quantitativ bestimmt. Besonders hervorzuheben ist eine Anordnung, die es ermöglicht, den Polarisationszustand von Raman-Linien auch bei optisch aktiven Substanzen zu messen. Der Vergleich mit der Theorie von Placzek über den Einfluß der Kristallsymmetrie bestätigt die bekannten Zuordnungen der Schwingungen des Kalkspats; Schwierigkeiten ergeben sich nur bei der Pulsation der CO_3 -Gruppe; diese werden diskutiert. Bei Quarz und Beryll ergeben sich Zuordnungen, die mit der Deutung des ultraroten Silikatspektrums (nach Schaefer, Matossi, Wirtz) in Einklang sind.

1. Einleitung.

Bekanntlich gestattet die Untersuchung des Polarisationszustandes von Raman-Linien weitgehende Rückschlüsse auf die Symmetrie der den Raman-Frequenzen zugeordneten Molekülschwingungen und damit auf die Symmetrie des streuenden Moleküls oder Molekülteiles selbst. Der Polarisationszustand der Linien ist nun je nach der Orientierung des Moleküls zur Einstrahlungs- und Beobachtungsrichtung ein anderer. Bei Flüssigkeiten und Gasen tritt das nicht in Erscheinung, da man hier immer nur Mittelwerte über sämtliche Moleküllagen beobachtet, im Gegensatz zu den Kristallen, wo die Atome gleichmäßig orientiert und fest im Raume sitzen. Deswegen erhält man bei verschiedenen Stellungen des Kristalls bei ein und derselben Linie im allgemeinen auch verschiedene Polarisationszustände.

Die experimentellen Schwierigkeiten solcher Polarisationsmessungen nicht nur an Kristallen, sondern auch an anderen Substanzen, brachten es mit sich, daß die Resultate verschiedener Autoren zu Anfang erheblich voneinander abwichen¹⁾. Während es aber bei Flüssigkeiten und Gasen schließlich gelungen war, die Methoden so weit zu verbessern, daß zuverlässige Ergebnisse erzielt wurden, bestanden bei Kristallen und besonders bei dem vorwiegend untersuchten Kalkspat immer noch beträchtliche Unterschiede in den Resultaten von Cabannes²⁾ und Schaefer, Matossi und Aderhold³⁾. Deshalb wurden erneut diesbezügliche Messungen mit verbesserter

¹⁾ Vgl. K. W. F. Kohlrausch, Der Smekal-Raman-Effekt. Berlin 1931. —

²⁾ J. Cabannes u. D. Osborne, C. R. **193**, 156, 1931. — ³⁾ Cl. Schaefer, F. Matossi u. H. Aderhold, ZS. f. Phys. **65**, 319, 1930.

Apparatur vorgenommen und die Methode von Anfang an auf quantitative Untersuchungen zugeschnitten.

Außer Kalkspat wurden Quarz (auch Quarzglas) und Beryll untersucht; von anderer Seite lagen bisher nur Polarisationsmessungen an Quarz von Cabannes¹⁾ und Menzies²⁾ vor, sowie die schon genannten Beobachtungen an Kalkspat.

Bei der Beschreibung der Versuche benutze ich die üblichen Bezeichnungen: Die Strahlung falle in Richtung der x -Achse eines raumfesten Koordinatensystems in den Kristall, die dazu senkrechte Beobachtungsrichtung bildet die y -Achse, die auf beiden senkrechte die z -Achse. Dann bezeichnet $\varrho = J_x/J_z$ den Depolarisationsgrad der Streustrahlung, wobei J_x die Intensität des parallel x , J_z die Intensität des parallel z schwingenden Anteils der Streustrahlung ist. Streuung an kugelsymmetrischen Molekülen liefert bekanntlich den Depolarisationsgrad $\varrho = 0$, bei Abweichungen von der Kugelsymmetrie ergeben sich größere Werte; bei Kristallen kann der Depolarisationsgrad auch Werte $\varrho > 1$ annehmen.

2. Versuchsanordnung.

Die Apparatur wurde im wesentlichen in der früher schon im hiesigen Institut verwendeten Anordnung aufgebaut, wobei allerdings eine Reihe von Änderungen vorgenommen wurde, welche die früheren Fehlerquellen ausschlossen und überhaupt erst eine quantitative Messung ermöglichten. Der zu untersuchende Kristall befand sich in einem wassergekühlten Metallkästchen K ($5,5 \times 5,5 \times 5,5$ cm³) (vgl. Fig. 1), das mit vier matt geschwärzten Ansatzrohren versehen war; von diesen diente eines (R) zum Eintritt der erregenden Strahlung, ein zweites zum Austritt der Streustrahlung; die beiden übrigen dienten dazu, den Hintergrund schwarz erscheinen zu lassen, d. h. an den Wänden reflektierte Strahlung zu vermeiden.

Die mit 2,5 Amp. Gleichstrom betriebene Quecksilberlampe Hg-L (Heraeus-Hanau), der zur Erhöhung der Betriebssicherheit eine Drosselspule vorgeschaltet war, befand sich in einem geräumigen Blechkasten $50 \times 50 \times 50$ cm³. Die Lampe stand in end-on-Stellung horizontal vor dem in den Blechkasten hineinragenden zylindrischen Ansatzrohr R , durch welches das Licht auf den Kristall fiel. Die Abmessungen des innen mattschwarzen Rohres bestimmten die maximale Divergenz des Strahlenbündels. Durch Einsätze, ebenfalls zylindrische Rohre verschiedener

¹⁾ J. Cabannes, *Far. Trans.* vom 25. September 1929. — ²⁾ A. C. Menzies, *Phil. Mag.* 8, 504, 1929.

lichter Weite und Länge, konnte diese Beleuchtungsapertur zweckentsprechend verändert werden. Für die stärkeren Linien wurde ein Einsatzrohr von 7,4 cm Länge und 0,7 cm innerem Durchmesser verwendet, welches nahezu völlig paralleles Licht lieferte (Näheres vergleiche Fehlerbesprechung, Abschnitt 3). Für die schwächeren Linien konnte es wegen des großen Intensitätsverlustes nicht benutzt werden. Wir werden bei der Fehlerbesprechung sehen, daß auch die Verwendung einer größeren Beleuchtungsapertur die Messungen praktisch nicht beeinträchtigte. Eine stärkere Abweichung von der Parallelität oder völlig ungerichtete Einstrahlung, etwa

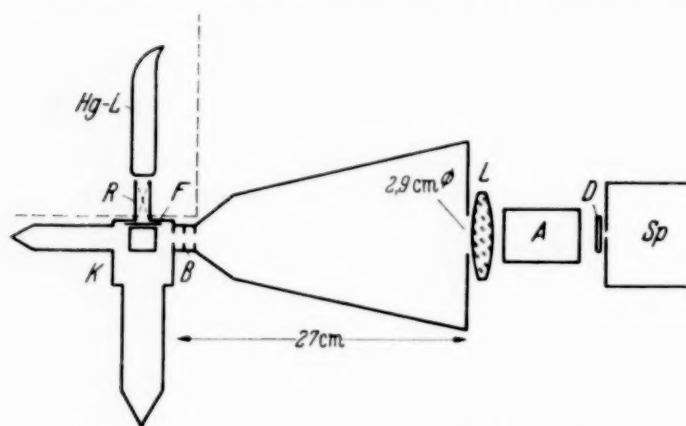


Fig. 1. Die Raman-Apparatur zur Untersuchung des Depolarisationsgrades.

in der Woodschen Anordnung¹⁾, wie sie von Placzek und Wijk²⁾ bei Flüssigkeiten verwendet wurde, ist aber bei der Messung der Polarisation der Raman-Linien von Kristallen unzulässig, da hier wegen des Einflusses der Kristallstruktur die Beobachtungen nicht auf

kleinen Öffnungswinkel reduziert werden können. Es sei betont, daß die Messungen an Kalkspat, auf die es uns besonders ankam, mit dem engen Einsatzrohr gemacht sind.

Ein Filter *F* (Schott GG 2), das den ultravioletten Teil des einfallenden Quecksilberlichtes nahezu vollständig absorbierte, unterdrückte bei den mittleren verwendeten Belichtungszeiten von 30 bis 50 Stunden fast völlig den kontinuierlichen Untergrund. Da sich das Filterglas unter dem Einfluß starken ultravioletten Lichtes gelblich färbt, wurde es öfter erneuert.

Das Streulicht fiel unter 90° gegen den Primärstrahl durch ein System von drei dicht hintereinander sitzenden Blenden *B*. Die erste von 0,7 cm Durchmesser war unmittelbar aus der Wand des Kästchens *K* geschnitten, die beiden anderen von etwa 0,8 und 0,9 cm Durchmesser folgten im Abstand von je 1 cm. Die Begrenzung des Streustrahlenbündels besorgte eine weitere Blende von 2,9 cm Durchmesser in 27 cm Entfernung von der ersten. Durch die achromatische Linse *L* und den dahinter befindlichen Analysator-kalkspat *A* wurden zwei verkleinerte Bilder der vordersten Blende auf dem

¹⁾ R. W. Wood, *Phil. Mag.* **6**, 729, 1928. — ²⁾ G. Placzek u. W. R. van Wijk, *ZS. f. Phys.* **67**, 582, 1931.

Spalt des Spektrographen Sp erzeugt. Um eine verschieden starke Schwächung der beiden unter 90° zueinander schwingenden Strahlenbündel im Spektrographen zu vermeiden, wurde nach Hanle¹⁾ ein kleiner Kalkspatkeil D mit einem Öffnungswinkel von 1° vor dem Spalt angebracht; die optische Achse des Kalkspats ist dabei unter 45° gegen den Spalt geneigt. Durch den Spektrographen geht dann praktisch vollkommen depolarisiertes Licht, so daß Schwächungen durch Reflexion an Prismen usw. auf beide Komponenten gleichmäßig einwirken. Eine etwa durch Reflexionsverluste zwischen B und D entstandene Apparaturpolarisation wird dadurch natürlich noch nicht korrigiert; diese wurde durch jedesmalige Vergleichsaufnahmen mit völlig depolarisiertem Lichte (diffuse Reflexion an Gips und Durchgang durch Milchglas) zu etwa $\rho = 0,9$ bestimmt. Das Vergleichsspektrum, das mit der gleichen Belichtungszeit wie die später zu besprechenden Intensitätsmarken aufgenommen wurde, mußte auf jeder Platte angebracht werden, da, wie schon Placzek und Wijk, l. c., feststellen, geringfügige Änderungen in der Justierung merkliche Änderungen in der Apparaturpolarisation hervorrufen können.

Eine besondere Anordnung mußte für die Bestimmung des Depolarisationsgrades der Raman-Linien von Quarz getroffen werden, wenn seine Achse in die Beobachtungsrichtung zeigt (d. h. Achse parallel y), da infolge der optischen Aktivität des Quarzes in diesem Falle alle Linien depolarisiert erscheinen müssen, ganz gleich, ob sie es an und für sich sind oder nicht. Der Grund für diese Depolarisation ist der verschieden lange Weg, den die Streustrahlung in Achsenrichtung wegen der endlichen Dicke des Primärstrahles zurücklegen muß. Daraus ergibt sich das Mittel zur Beseitigung dieses Mißstandes. Man muß dem Idealfall, Erregung der Raman-Strahlung nur an *einer* Stelle des Kristalls, möglichst nahezukommen suchen, indem man nur ein schmales Lichtbündel, eine Lichtlamelle, durch den Kristall fallen läßt. Sorgt man dann noch dafür, daß der Weg des Streulichtes im Kristall so lang ist, daß die Drehung der Polarisationssebene für die untersuchte Wellenlänge gerade ein Vielfaches von 180° beträgt, so muß man eine Polarisation der Raman-Strahlung nachweisen können, wenn sie überhaupt vorhanden ist. Da die Intensität der Streustrahlung der Tiefe der durchstrahlten Schicht (in Beobachtungsrichtung gesehen) proportional ist, wird man sich nicht mit *einer* Lichtlamelle begnügen, sondern in geeigneten Abständen (vgl. oben) eine zweite, dritte usw. durch den Kristall fallen lassen.

¹⁾ W. Hanle, ZS. f. Instrkde. **51**, 488, 1931.

Dieses Verfahren ist selbstverständlich nicht auf Quarz beschränkt, sondern auf jede optisch aktive Substanz anwendbar; ja z. B. bei organischen Substanzen einfacher ausführbar als bei Quarz, dessen Aktivität im Vergleich mit jenen außerordentlich stark ist.

Die Drehung der Polarisationssebene beträgt in Quarz bei 4340 Å $\varphi = 41,92^\circ/\text{mm}$, bei 4861 Å $\varphi = 32,76^\circ/\text{mm}$ ¹⁾. Für die stärkste Raman-Linie des Quarzes, 21,5 μ , die als Trabant der Hg-Linie 4358 Å eine Wellenlänge von 4445 Å hat, ergibt sich daraus durch Interpolation $\varphi = 39,7^\circ/\text{mm}$. Eine Drehung der Polarisationssebene um 180° wird also bei 4,5 mm Schichtdicke erzielt. Ich brachte daher in den parallelen Strahlengang vor den Quarz eine Blende mit zwei vertikalen Spalten von 1 mm Breite, deren

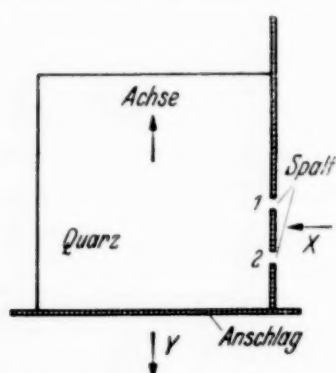


Fig. 2. Anordnung zur Untersuchung des Depolarisationsgrades bei optisch aktiven Substanzen (Quarz).

Mitten 4,5 mm voneinander entfernt waren (vgl. Fig. 2). Der Lichtweg im Quarz von der Mitte des zweiten Spaltes bis zum Austritt des Strahles betrug ebenfalls 4,5 mm.

Die Konstruktion ist damit zunächst nur für die 21,5 μ -Linie ($\lambda = 4445$ Å) berechnet; da aber selbst bei $\lambda = 4358$ Å die Drehung auf dem ganzen Wege von 9 mm nur 14° mehr als 360° beträgt, muß auch die Polarisation der zwischen 4358 und 4445 Å liegenden Linien sichtbar werden, was bei unseren Aufnahmen auch der Fall war; nur ist der numerische Zusammenhang zwischen dem

beobachteten und wirklichen Wert des Depolarisationsgrades ϱ nicht so einfach, wie bei der 21,5 μ -Linie, der im folgenden berechnet wird.

Wegen der endlichen Dicke der Lichtlamelle kann natürlich bei unserer Versuchsanordnung eine völlig polarisierte Raman-Linie ($\varrho = 0$) nicht wieder völlig polarisiert erscheinen. Statt einer elektrischen Schwingung parallel zur z -Achse erhält man gleichmäßig um deren Richtung in der xz -Ebene verteilt alle Schwingungsrichtungen bis zu einer Neigung φ von $\pm 20^\circ$ gegen die z -Achse; die obere Grenze der Neigung ergibt sich natürlich aus der Spaltbreite von 1 mm. Die Mittelung über die Komponenten der verschiedenen geneigten Strahlen in der x - und z -Richtung nach der Gleichung

$$\varrho_0 = \frac{\int_{-20^\circ}^{+20^\circ} \sin^2 \varphi \, d\varphi}{\int_{-20^\circ}^{+20^\circ} \cos^2 \varphi \, d\varphi}$$

¹⁾ F. Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik, 16. Aufl., 1930.

ergibt, daß man statt eines wahren Wertes $q = 0$ ein $q_0 = 0,04$ bei unserer Versuchsanordnung erwarten muß.

An Stelle eines von Null verschiedenen wahren Wertes q mißt man die Größe q^* . Die an q^* anzubringende Korrektur kann leicht so beschrieben werden, daß jede Komponente J_x bzw. J_z an die andere Richtung den gleichen Bruchteil αJ_x bzw. αJ_z abgibt. Es wird also:

$$q^* = \frac{J_x^*}{J_z^*} = \frac{(1 - \alpha) J_x + \alpha J_z}{(1 - \alpha) J_z + \alpha J_x} = \frac{J_x + \frac{\alpha}{1 - \alpha} J_z}{J_z + \frac{\alpha}{1 - \alpha} J_x}.$$

Für $q = 0$ ist $J_x = 0$ und $q^* = \frac{\alpha}{1 - \alpha} = q_0 (= 0,04)$, also

$$q^* = \frac{J_x + q_0 J_z}{J_z + q_0 J_x} = \frac{q + q_0}{1 + q q_0}$$

oder umgekehrt

$$q = \frac{q^* - q_0}{1 - q q_0} \quad \text{mit} \quad q_0 = 0,04.$$

Für eine andere Anordnung der Spalte ändert sich nur der Wert von q_0 .

Die Aufnahme der Spektren erfolgte mit einem lichtstarken Einprismenspektrographen von Leiss mit einem Öffnungsverhältnis von 1 : 3,5. Um eine gleichmäßige Ausleuchtung zu erzielen, wurde von der Spalthöhe von 1,5 cm nur die Mitte in Höhe von 0,7 cm ausgenutzt; die Spaltbreite betrug 0,004 oder 0,006 cm. Die Aufnahmen erfolgten auf Ilford-Golden-Isozenith-Platten H. & D. 1400 und Ilford-Isozenith H. & D. 700, einige Vergleichsaufnahmen auch auf Perutz-Persenso 18/10 Din. Entwickelt wurde 6 Minuten mit Agfa-Rodinal 1 : 25.

Die Intensitätsmarken wurden in der gleichen Apparatur ebenfalls mit der Quecksilberlinie $\lambda = 4358 \text{ \AA}$ aufgenommen. Hierzu wurde an die Stelle des Kristalles eine diffus reflektierende Gipsscheibe gesetzt, ferner wurde die Linse, die sonst die Abbildung auf den Spalt besorgte, mit einer Milchglasscheibe bedeckt. So war, nachdem der Analysatorkalkspat aus dem Strahlengang herausgeklappt war, eine gleichmäßige Beleuchtung des Spektrographenspaltes¹⁾ erzielt. Unmittelbar vor den Spalt wurden nacheinander die Filter gesetzt, die die Strahlung meßbar schwächten. Da die einzelnen Intensitätsmarken nacheinander aufgenommen werden mußten, war es notwendig, daß die Quecksilberlampe gleichmäßig brannte.

¹⁾ Die Spalthöhe war hierbei, um Platz zu sparen, auf 1,8 mm reduziert.

Das war der Fall, da die Lampe immer mindestens 5 Stunden gebrannt hatte, ehe die Intensitätsmarken aufgenommen wurden, und die kleinen kurzperiodischen Schwankungen bei der verhältnismäßig langen Belichtungszeit von 15 Minuten sich nicht bemerkbar machten. Zur Kontrolle wurden außerdem oft alle Marken zweimal auf die Platte gebracht. Die Filter waren photographisch hergestellt; sie waren unter einem Koch-Goos-Photometer auf vollständige Gleichmäßigkeit geprüft. Ihre Eichung erfolgte bei der Wellenlänge von 4358 \AA in einem Spektralphotometer nach König-Martens. Kontrolliert wurde diese Messung durch photographischen Vergleich mit einem rotierenden Sektor; hierbei befanden sich die Filter in dem gleichen Strahlengang, in dem sie nachher verwendet wurden. Ihre relativen Durchlässigkeiten ergaben sich so übereinstimmend zu:

$$1,00; \quad 0,82; \quad 0,49; \quad 0,22_6; \quad 0,11_2; \quad 0,06_2; \quad 0,03.$$

Die Belichtungszeit war bei den Intensitätsmarken, wie schon erwähnt, 15 Minuten, also wesentlich kürzer als bei den Raman-Aufnahmen. Das war zulässig, da, wie durch mehrstündige Vergleichsaufnahmen festgestellt wurde, die Schwärzungskurve unserer Platten so noch die gleiche Gestalt hatte wie bei den Belichtungszeiten der Raman-Aufnahmen.

Die Auswertung der Platten erfolgte an einem Koch-Goos-Registrierphotometer, das für subjektive Beobachtung eingerichtet war. Alle Aufnahmen wurden mehrfach photometriert, z. T. auch unter geänderten Bedingungen (verschiedenen Empfindlichkeiten und Spaltbreiten des Photometers).

3. Fehlerbesprechung.

1. Unvollkommene Parallelität des einfallenden und gestreuten Lichtes. Die Abweichung von der Parallelität des Primärstrahles betrug in der günstigsten Versuchsanordnung (vgl. S. 750) im Maximum $5,5^\circ$ in Luft oder $3,5^\circ$ im Kristall bei einem mittleren Brechungsindex von 1,5; sie wird 13° bzw. 8° bei einem weiteren Einstrahlrohr von 3,7 cm Länge und 0,85 cm Durchmesser. Man rechnet leicht nach, daß als *obere Grenze* des Fehlers in ϱ für das enge Einstrahlrohr $\varrho < 0,0005$, für das weitere Rohr $\varrho < 0,0024$ zu erwarten ist. Beide Werte liegen weit unterhalb unserer Fehlergrenzen; tatsächlich haben Kontrollaufnahmen mit kleiner und großer Abweichung vom parallelen Lichteinfall keinen Unterschied ergeben, so daß für die größere Einstrahlblende gar keine besondere Korrektur notwendig wurde. Ähnliches beobachtete Langenberg¹⁾, der noch wesentlich stärkere Abweichung vom parallelen Lichteinfall hatte.

¹⁾ R. Langenberg, Ann. d. Phys. **28**, 104, 1937.

2. *Unreinheiten in den Substanzen.* Weitere Fehlerquellen, die bisher in der Literatur nicht diskutiert wurden, liegen in den untersuchten Kristallen selbst. Einlagerungen von kleinen Fremdbestandteilen, mögen sie sichtbar sein oder nicht, verfälschen die Ergebnisse dadurch, daß das Streulicht an ihnen depolarisiert wird, d. h. der Wert von ϱ wird ein wenig nach 1 zu gedrängt. Diesen Fehler haben wir bei sichtlich schlechten Kristallen, die aber nur zu diesem Zweck benutzt wurden, feststellen können; wie weit er auch durch unsichtbare Einlagerungen und Unregelmäßigkeiten im Kristallbau bei äußerlich einwandfreien, d. h. völlig klaren Kristallen eine Rolle spielt, läßt sich nicht vorher sagen. Doch haben wir für diese Depolarisation zusammen mit der, die an den Oberflächen der Abbildungslinse und des Analysatorkalkspats infolge der immer vorhandenen Unregelmäßigkeiten der Politur stattfindet, folgende Korrektur berücksichtigt: Da sich für eine Reihe starker Linien, bei denen mit großer Sicherheit $\varrho = 0$ erwartet werden darf, nie weniger als $\varrho = 0,03_5$ ergab, so nehmen wir an, daß dies von der Summe der erwähnten depolarisierenden Einflüsse herrührt und brachten eine entsprechende Korrektur bei kleinen Werten von ϱ an; diese spielt nur eine geringe Rolle und liegt überdies immer innerhalb der Fehlergrenzen, die wir in den später folgenden Tabellen den Werten von ϱ beigelegt haben.

3. *Photographische und photometrische Fehler.* Der maximale Fehler von ϱ bei der mehrfachen Photometrierung ein und derselben Aufnahme hielt sich bei starken Linien im allgemeinen unter 5%, bei schwachen oder untergrundreichen Linien unter 26% des Wertes von ϱ ; hierin ist die Ungenauigkeit bei der Photometerablesung und der Ablesung der Intensitäten aus der Eichkurve, die sich aus den Intensitätsmarken ergab, enthalten.

Die Unterschiede in der Auswertung *verschiedener* Aufnahmen zusammen mit der Ungenauigkeit der Auswertung *einer* Aufnahme, die eben erwähnt wurde, lieferten für ϱ bis um 10% größte Abweichung schwankende Werte für starke Linien, bis um 25% schwankende Werte für mittlere, schwache oder untergrundreiche Linien. Da sich ϱ als Quotient der Differenzen von Linie und Untergrund ergibt, also vier Ablesungen eingehen, ist das nicht als zu hoch anzusehen.

In den Tabellen ist der aus je fünf bis zehn Aufnahmen ermittelte maximale Fehler angegeben; der mittlere Fehler beträgt jeweils etwa $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{8}$ des maximalen Fehlers. Da der Wert $\varrho = 0$ nur einen positiven Fehler ε haben kann, wurde hier die Schreibweise $\varrho \leq \varepsilon$ vorgezogen.

4. Ergebnisse.

Zu den Versuchen an *Kalkspat* benutzten wir einen Quader von $1,8 \times 1,8 \times 1,45 \text{ cm}^3$, dessen optische Achse senkrecht auf der quadratischen Fläche stand; ferner zwei 60° -Prismen mit einer Basis und Höhe von je $2,6 \text{ cm}$; die Achse des einen Prismas verlief parallel zu einer Basiskante, die des anderen parallel zur brechenden Kante. Da erregendes und gestreutes Licht senkrecht durch die Grenzfläche Kristall/Luft treten muß, ließ sich das erste Prisma nur für den Fall: Achse parallel z , das zweite nur für die beiden anderen Fälle verwenden. Die Kalkspatkristalle waren völlig klar und im gefilterten Licht frei von Fluoreszenz. Nur zur qualitativen Kontrolle benutzten wir noch einen anderen nicht ganz klaren Quader von den gleichen Dimensionen wie den ersten. Wir erhielten bei den verschiedenen Stücken übereinstimmende Resultate bis auf kleinere Abweichungen bei dem schlechten Quader. In der Tabelle 1 sind für die drei durch Indizes unterschiedenen Kristallstellungen — optische Achse parallel x , y oder z — außer unseren auch die Ergebnisse der früheren Arbeiten von Cabannes und Osborne, l. c., und Schaefer, Matossi und Aderhold, l. c., angegeben. Die vierte Spalte enthält die jetzt gefundenen Werte von ϱ ; bei den schwachen Linien $5,7\mu$ und 7μ war die Angabe genauerer Resultate nicht möglich.

Es besteht recht gute Übereinstimmung aller Ergebnisse bei den äußeren Schwingungen 35μ und 65μ ; auch den wenig abweichenden Resultaten bei der 14μ - (und 7μ -) Schwingung legen wir wegen der geringen Intensität dieser Linien keine allzu große Bedeutung bei. Auffallend aber waren schon früher die abweichenden Resultate bei der 9μ -Schwingung. Übereinstimmung besteht nur in dem Falle, daß die Kristallachse parallel x orientiert ist; alle Verfasser geben hier innerhalb der Fehlergrenzen $\varrho = 0$ an. In dem Falle, daß die Kristallachse parallel y orientiert ist, müssen wir vollständig zugunsten der Schaefer-Matossi-Aderholdschen Ergebnisse entscheiden; an dem Resultat $\varrho_y < 1$ ist nach unseren Aufnahmen ein Zweifel nicht möglich. In dem Falle, daß die Kristallachse parallel z orientiert ist, wo wir $\varrho_z = 0,2$ finden, haben wir die früheren Aufnahmen im hiesigen Physikalischen Institut einer erneuten Durchsicht unterzogen und glauben, das damalige Resultat $\varrho_z > 1$ hinreichend aus den Mängeln der Apparatur erklären zu können. Es waren dies die starke Apparaturpolarisation und der sehr kräftige Untergrund der Spektren, so daß ohne quantitative Intensitätsmessungen wohl eine Täuschung möglich war. Doch wäre ein solches verfälschtes Ergebnis nicht möglich gewesen, wenn die 9μ -Linie wirklich auch in dieser Kristallstellung vollständig polarisiert

wäre. Wir glauben auch aus diesem Grunde mit Sicherheit den Cabannes'schen Wert $\rho_z = 0$ ausschließen zu können. Da wir in einem Falle (parallel x) $\rho = 0$ erhalten haben, erscheint es uns völlig unwahrscheinlich, daß die von Null verschiedenen Depolarisationsgrade durch irgendeine unerwünschte zusätzliche Streustrahlung etwa an Verunreinigungen hervorgerufen wären.

Bei der sehr schwachen 5,7 μ -Linie, die als Kombinationserschwingung aus der 9- und 14 μ -Schwingung gedeutet wurde¹⁾, haben wir im Falle, daß die Kristallachse parallel y orientiert ist, auch ein anderes Ergebnis als Cabannes feststellen müssen, nämlich $\rho_y \ll 1$ an Stelle des Cabannes'schen Resultates $\rho_y = 1$.

Die Tabelle enthält außerdem in der letzten Spalte die relativen Gesamtintensitäten der Linien in den verschiedenen Kristallstellungen I_x, I_y, I_z ; bei deren Bestimmung war der Analysatorkalkspat aus dem Strahlengang entfernt; es wurden immer drei Aufnahmen gleicher Belichtungszeit verglichen. Wir haben willkürlich für die stärkste Linie der betreffenden Kristalle $I = 10$ gesetzt. Der Vergleich der Intensitäten ist in Strenge nur für konstante Wellenlänge gültig; da aber in dem Spektralgebiet von 4360 bis 4700 Å die Empfindlichkeit der verwendeten Platten nicht stark variiert, geben die Zahlen immerhin auch ein ungefähres Bild von den Intensitätsverhältnissen der verschiedenen Linien untereinander. Eine Vergleichsmöglichkeit mit den Ergebnissen anderer Autoren existiert nur bei der 9 μ -Linie. Hier gibt Cabannes²⁾ $I_x \sim 4 \cdot I_z$ an, in hinreichender Übereinstimmung mit unserem Resultat.

Quarz. Hier standen uns mehrere sehr gute Stücke zur Verfügung. Zur Messung ausgewählt wurden schließlich zwei Würfel von 2 cm Kantenlänge, die völlig klar und frei von Fluoreszenz waren. Die Kristallachse stand senkrecht auf einer Würfelfläche. Die Ergebnisse (Tabelle 2) sind in guter Übereinstimmung mit den qualitativen Resultaten der früheren Arbeiten von Cabannes³⁾ und Menzies⁴⁾.

Frühere Ergebnisse lagen nicht vor für den Fall, daß die Kristallachse in die Beobachtungsrichtung (parallel y) fällt, weil da die optische Aktivität des Quarzes störte. Hier konnten wir mit der in Abschnitt 2 beschriebenen Anordnung den Depolarisationsgrad wenigstens der stärkeren Linien bestimmen. Diese Ergebnisse sind besonders interessant, da bisher theoretisch angenommen wurde⁵⁾, die Raman-Linien aller einachsigen Kristalle müßten

¹⁾ Cl. Schaefer, F. Matossi u. H. Aderhold, ZS. f. Phys. **65**, 289, 1930. — ²⁾ J. Cabannes u. D. Osborne, C. R. **193**, 156, 1931. — ³⁾ J. Cabannes, Far. Trans. vom 25. September 1929. — ⁴⁾ A. C. Menzies, Phil. Mag. **8**, 504, 1929. — ⁵⁾ J. Cabannes, C. R. **196**, 977, 1933.

Tabelle 1. Depolarisationsgrade der Raman-Linien von Kalkspat.

Raman-Frequenz		Cabannes			Schaefer-Matossi-Aderhold			Eigene Messungen					Bemerkungen	
ν in cm^{-1}	λ in μ	Q_x	Q_y	Q_z	Q_x	Q_y	Q_z	Q_x	Q_y	Q_z	I_x	I_y	I_z	
1741	5,7	0	1	0	—	—	—	\ll	\ll	\ll	I_x	I_x	I_x	Sehr schwach
1438	7,0	0,8	1	~ 6	0	\vee	\wedge	\ll	\sim	\gg	I_x	I_x	I_x	„
1088	9,2	0	1	0	0	\vee	\wedge	\ll	\vee	\wedge	10	2	0,7	
714	14,2	0,8	1	~ 6	0	\vee	\wedge	0,4	\pm	\pm	1,2	1,2	0,7	
282	35	3,6	1	1,5	\wedge 1	\vee	\wedge	\pm	\pm	\pm	7	7	7	Breit
155	65	3,6	1	1,5	\wedge	\vee	\wedge	4,5	\pm	\pm	2,5	2,5	2,5	

Tabelle 2. Depolarisationsgrade der Raman-Linien von Quarz¹⁾.

Raman-Frequenz		Menzies		Cabannes		Eigene Messungen					Bemerkungen	
$\lambda \nu$ in cm^{-1}	λ in μ	Q_x	Q_z	Q_x	Q_z	Q_x	Q_y	Q_z	I_x	I_y	I_z	
85	118	1	1	—	—	~ 1	—	~ 1	s. s.	s. s.	s. s.	Untergrund sehr stark
127	79	1	∞	$\wedge 1$	$\wedge 1$	$\sim 0,1$	~ 1	~ 4	3	3	2	Breit
207	48	0	0	0	0	$\sim 0,05$	~ 1	$\sim 0,05$	3	3	4	
267	37,4	∞	∞	$\wedge 1$	$\wedge 1$	~ 3	~ 1	$\sim 1,5$	0,5	0,5	0,5	Sehr schwach, $I \leq 0,5$
355	28	(0)	0	—	—	$\sim 0,1$	~ 1	$\sim 0,1$	1	1	1	
404	24,8	(0)	1	—	—	$\sim 0,1$	~ 1	$\sim 0,2$	2	2	2	
465	21,5	0	0	0	0	$\sim 0,05$	$\sim 0,06$	$\sim 0,05$	10	10	10	
(530)	18,9	(∞)	(0)	—	—	—	—	—	—	—	—	Sehr schwach, $I \leq 0,5$
702	14,2	0	∞	—	—	~ 1	—	~ 1	1	1,3	—	
802	12,5	∞	∞	$\wedge 1$	$\wedge 1$	~ 3	—	~ 1	—	—	—	
1070	9,35	∞	0	—	—	~ 1	—	~ 1	—	—	—	
1164	8,58	0	∞	—	—	~ 1	—	$\sim 3-4$	—	—	—	
1227	8,15	(0)	(∞)	—	—	(~ 1)	—	(~ 1)	—	—	—	

¹⁾ Die Werte in Klammern sind wegen der Zugehörigkeit zu sehr schwachen Linien unsicher, auch sonst waren zum Teil nur Angaben qualitativer Art möglich.

bei dieser Orientierung den Depolarisationsgrad $\rho_y = 1$ haben. Dieses Ergebnis der von Cabannes entwickelten Theorie steht also im Widerspruch zur Erfahrung. Hingegen ergibt sich aus der von Placzek aufgestellten Theorie¹⁾, daß immer dann $\rho_y = 0$ sein muß, wenn schon ρ_x und ρ_z verschwinden. Dieses Erfordernis ist hier innerhalb unserer Fehlergrenzen erfüllt (vgl. die Linien 207 und 465 cm⁻¹).

Für Quarzglas können wir nur ein qualitatives Resultat angeben: Die bekannten Banden²⁾ bei 800 cm⁻¹, 1050 cm⁻¹, ebenso wie diejenige zwischen 230 cm⁻¹ und 450 cm⁻¹ zeigengleichen Polarisationszustand mit einem Depolarisationsgrad von etwa 0,3. Da sich der kontinuierliche Untergrund der Quecksilberlampe bei diesen schwachen Banden störend bemerkbar machte, ist das Ergebnis ungenau. Messungen des Depolarisationsgrades der Raman-Linien von Gläsern erfordern eine gut gekühlte Quecksilberlampe; doch haben wir davon abgesehen, uns auf genauere Messungen einzulassen, da dies außerhalb des Zieles dieser Arbeit lag.

Beryll. Es standen zwei ausgezeichnete, völlig klare und nur ganz schwach grünlich gefärbte Stücke zur Verfügung, ein Würfel von 2 cm Kantenlänge und ein Quader 1,7 × 1,7 × 2,22 cm³; beide Kristalle waren im gefilterten Licht frei von Fluoreszenz. Ältere Polarisationsmessungen lagen hier nicht vor; die Zuordnung der Linien entnahmen wir einer Arbeit von Nisi³⁾, wobei drei der schwächsten bzw. diffusen Linien sich der Polarisationsmessung entzogen. Charakteristisch ist auf den ersten Blick beim Beryll, daß Streuung fast nur stattfindet, wenn seine Achse parallel z steht. Die Intensitäten I_x und I_y sind durchweg kleiner als die zugehörige Intensität I_z , nur in einem Falle, bei 2,77 μ , ist $I_x = I_z$. Damit hängt es auch zusammen, daß Nisi (l. c.) die Linie 14,6 μ (683,7 cm⁻¹) als die stärkste bezeichnet, dann folgt bei ihm mit mittlerer Intensität 9,88 μ (1012,2 cm⁻¹), während die Linie 9,31 μ , die bei uns die stärkste ist, von ihm als schwach bezeichnet wird. Ein Vergleich mit der Tabelle 3 zeigt, daß Nisi seinen Kristall (ein hexagonales Prisma) nur parallel x orientiert haben mußte; denn die Werte von I_x geben seine Intensitätsverteilung wieder.

Die Werte des Depolarisationsgrades liegen mit Ausnahme der Linie 9,88 μ in der Nähe von Null; einige der schwächsten Linien gestatteten nicht, ρ_x bzw. ρ_y zu messen, da sie in den entsprechenden Kristallstellungen gar nicht auftraten.

¹⁾ G. Placzek, ZS. f. Phys. **70**, 84, 1931. Raman-Effekt und Molekülbau. Leipziger Vorträge 1931. Rayleigh-Streuung und Raman-Effekt aus Marx, Handbuch der Radiologie VI, 2, 2. Aufl., 1934. — ²⁾ Th. G. Kujumzelis, ZS. f. Phys. **97**, 561, 1935; **100**, 221, 1936. — ³⁾ H. Nisi, Proc. Phys.-Math.-Soc. of Japan. III, **14**, 214, 1932.

Tabelle 3. Depolarisationsgrade der Raman-Linien von Beryll.

Raman-Frequenz		Polarisationen			Intensitäten		
ν in cm^{-1}	λ in μ	ρ_x	ρ_y	ρ_z	I_x	I_y	I_z
3607	2,77	~ 0	~ 0	~ 0	1,5	$\sim 0,5$	1,5
1243	8,04	(< 1)	—	(< 1)	s. s.	—	s. s.
1077	9,31	< 1	< 1	$\leq 0,04$	0,5	0,5	10
1012	9,88	$> 2,5$	~ 1	$\sim 0,1$	1	0,5	3
683,7	14,6	~ 0	< 1	$\leq 0,06$	2,5	0,5	6
624,1	16,0	(< 1)	(< 1)	≤ 1	s. s.	s. s.	s.
586,2	17,1	(< 1)	(< 1)	≤ 1	s. s.	s. s.	s.
528,1	18,9	—	(< 1)	≤ 1	—	s. s.	s.
450,9	22,2	—	—	≤ 1	—	—	s.
423,6	23,6	—	—	≤ 1	—	—	s.
393,1	25,4	≤ 1	≤ 1	~ 0	1	1	2
318,1	31,4	≤ 1	< 1	~ 0	1	≤ 1	1,5

5. Diskussion.

Zur Diskussion der Beobachtungen ziehen wir die Theorie der Raman-Streuung von Placzek¹⁾ heran, die sich bisher am besten bewährt hat. Sie betrachtet zwar die Wechselwirkung zwischen Strahlung und Kernbewegung etwas summarisch; jedoch führt eine genauere Berücksichtigung der einzelnen angeregten Zustände in der korrespondenzmäßigen Theorie von Kramers und Heisenberg²⁾ zu praktisch unbrauchbaren Formeln, da in diese zu viele unbekannte Größen betreffend die angeregten Elektronenzustände eingehen. Placzek sieht als wesentlich für die Raman-Streuung die Wechselwirkung zwischen Kern- und Elektronenbewegung an, da die Streuung wegen der großen Kernmasse allein durch die Elektronen erfolgt, andererseits aber gerade die Frequenzen der Kerne als Differenzen gegen die erregenden Frequenzen auftreten. Als „Kopplungsfaktor“ zwischen Kernen und Elektronen kann die elektrische Polarisierbarkeit α des betreffenden Moleküls angesehen werden. Mithin erregt ein äußeres Feld \mathcal{E} im Molekül ein Moment $\mathfrak{M} = \alpha \mathcal{E}$, wobei wegen der Richtungsabhängigkeit im Molekül α und damit auch \mathfrak{M} als Tensoren betrachtet werden müssen. Durch die Schwingungen der Kerne und die dadurch hervorgerufene Konfigurationsänderung wird α zeitlich veränderlich. Man kann die Komponenten des veränderten Tensors mit

$$(\alpha_{ik}) = (\alpha_{ik})_0 + (\Delta\alpha_{ik}) \quad i, k = 1, 2, 3$$

ansetzen, wobei $(\alpha_{ik})_0$ die Komponenten in der Gleichgewichtslage sind. Der, im übrigen symmetrische, Tensor $(\Delta\alpha_{ik})$, im folgenden kurz mit α'

¹⁾ G. Placzek, vgl. S. 759, Anm. 1. — ²⁾ H. Kramers u. W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **31**, 681, 1925.

bezeichnet, ist verantwortlich für die Intensität und Polarisation der Raman-Linien, während $(\alpha_{ik})_0$ für die Rayleigh-Streuung maßgebend ist. Die Auswahlregeln für die Komponenten von α' sind von Placzek (l. c.) aus den Symmetrieeigenschaften der betreffenden Moleküle und ihrer Eigenfrequenzen abgeleitet worden bzw. aus der Symmetrie der den unendlichen Kristallgittern äquivalenten Punktgruppen [vgl. Brester¹⁾].

In unserem raumfesten Koordinatensystem (x, y, z) wird bei Einstrahlung mit natürlichem Licht mit den Komponenten $E_x = 0, E_y = E_z$

$$J_x = C[\alpha'_{yx}{}^2 E_y^2 + \alpha'_{zx}{}^2 E_z^2],$$

$$J_z = C[\alpha'_{yz}{}^2 E_y^2 + \alpha'_{zz}{}^2 E_z^2]$$

(C eine Proportionalitätskonstante),

also

$$\varrho = \frac{J_x}{J_z} = \frac{\alpha'_{yx}{}^2 + \alpha'_{zx}{}^2}{\alpha'_{yz}{}^2 + \alpha'_{zz}{}^2}.$$

Bezeichnen wir jetzt die Achsen eines im Kristall festen Koordinatensystems mit 1, 2, 3, wobei 3 die Richtung der Kristallachse sein soll, und identifizieren 3 der Reihe nach mit x, y, z (d. h. wir stellen den Kristall der Reihe nach so, daß seine Achse in die x -, y - oder z -Richtung zeigt), dann erhalten wir die folgenden drei Werte für den Depolarisationsgrad einachsiger Kristalle:

$$\begin{aligned} \varrho_x &= \frac{c_{13}^2 + c_{23}^2}{c_{12}^2 + c_{22}^2}, & \begin{cases} x = 3 \\ y = 1 \\ z = 2 \end{cases} \\ \varrho_y &= \frac{c_{32}^2 + c_{12}^2}{c_{31}^2 + c_{11}^2}, & \begin{cases} x = 2 \\ y = 3 \\ z = 1 \end{cases} \\ \varrho_z &= \frac{c_{21}^2 + c_{31}^2}{c_{23}^2 + c_{33}^2}, & \begin{cases} x = 1 \\ y = 2 \\ z = 3 \end{cases} \end{aligned}$$

Hierbei bedeuten die c_{ik} die auf das molekülfeste Koordinatensystem bezogenen Tensorkomponenten. Entsprechend ergibt sich für die in Abschnitt 4 erklärten Intensitäten I_x, I_y, I_z in den verschiedenen Kristallstellungen

$$I_x = C \cdot (c_{22}^2 + A),$$

$$I_y = C \cdot (c_{11}^2 + A),$$

$$I_z = C \cdot (c_{33}^2 + A),$$

wobei C ein Proportionalitätsfaktor, $A = c_{12}^2 + c_{23}^2 + c_{13}^2$ ist.

¹⁾ C. J. Brester, Diss. Utrecht 1923; ZS. f. Phys. **24**, 324, 1924.

Aus den von Placzek angegebenen Auswahlregeln für die Komponenten dieses symmetrischen Tensors c_{ik} lassen sich die Werte von q und I für jede Art der Symmetrie berechnen und gegebenenfalls mit dem Experiment vergleichen. Umgekehrt kann man unter Umständen aus den beobachteten Werten von q und den Intensitäten die Komponenten des Tensors c_{ik} bestimmen und daraus durch Vergleich mit den Placzekschen Tabellen die Symmetrie des betreffenden Moleküls oder der Atomgruppe. Im folgenden behandeln wir die experimentell von uns untersuchten Kristalle.

Kalkspat, CaCO_3 (hexagonal). Die äquivalente Punktgruppe (vgl. Brester, l. c.) ist D_{3d} . Wir entnehmen den Placzekschen Tabellen für D_{3d} die folgenden Schwingungstypen und Auswahlregeln, wobei wir uns nicht interessierende Typen weglassen:

Tabelle 4.

Typ	Tensorkomponenten	Depolarisationsgrad	Tensorform
A_{1g}	$c_{11} = c_{22} (\neq c_{33});$ $c_{ik} = 0$	$q_x = q_y = q_z = 0$	$\begin{matrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & c \end{matrix}$
E	$c_{11} = -c_{22}; c_{33} = 0$ $ c_{12} = c_{11} ; c_{13} = c_{23} $	$q_x < 1, q_y = 1, q_z > 2$ für $c_{13} < c_{11}$ $q_x \geq 1, q_y = 1, 2 \geq q_z > 1$ für $c_{13} \geq c_{11}$	$\begin{matrix} a & a & b \\ a & -a & b \\ b & b & 0 \end{matrix}$

In dieser und den folgenden Tabellen haben die Typenbezeichnungen der Schwingungen in der ersten Spalte folgende symbolische Bedeutung (vgl. auch Placzek, l. c.):

A symmetrisch zur ausgezeichneten (hier sechszähligen) Achse (nicht entartet);

E zweifach entartet.

Die Indizes an diesen Buchstaben bedeuten:

g symmetrisch	}	in bezug auf ein Symmetriezentrum;
u antisymmetrisch		
$+$ symmetrisch	}	in bezug auf eine zweizählige Achse;
$-$ antisymmetrisch		
1 symmetrisch	}	in bezug auf das etwa dann noch übrige unabhängige Symmetrieelement, im allgemeinen eine Symmetrie-Ebene.
2 antisymmetrisch		

Die Werte für den Depolarisationsgrad in Spalte 3 ergeben sich nach den oben angegebenen Formeln aus den Tensorkomponenten. In Spalte 4 wird die Form des Tensors c_{ik} veranschaulicht.

Die im Raman-Spektrum auftretenden äußeren Schwingungen 35μ und 65μ können, wie die Beobachtungen nach Tabelle 1 lehren und wie es nach der Theorie von Brester sein muß, nur dem Schwingungstyp E zugeordnet werden, mit der Maßgabe, daß $|c_{11}| < |c_{13}|$ ist. Schreiben wir also $c_{11} = -c_{22} = |c_{12}| = a$, $|c_{13}| = |c_{23}| = b$, so erhalten wir einen Tensor der angegebenen Form:

$$\begin{array}{ccc} a & a & b \\ a & -a & b \\ b & b & 0 \end{array}$$

(Das Vorzeichen spielt bei den Berechnungen der q und I keine Rolle.)

Setzen wir, wie es dem beobachteten Wert von $q_x = \frac{2b^2}{2a^2} = 4,5$ entspricht,

$b = 2,12 a$, so berechnet man für die übrigen Werte

$$\left[q_x = \frac{2b^2}{2a^2} = 4,5 \right], \quad q_y = \frac{a^2 + b^2}{a^2 + b^2} = 1, \quad q_z = \frac{a^2 + b^2}{b^2} = 1,22,$$

$$I_x = I_y = 1,1 I_z.$$

Wie man sieht, eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit den beobachteten Werten:

$$\begin{array}{ccc} q_x = 4,5, & q_y = 1, & q_z = 1,2, \\ I_x = I_y = I_z. \end{array}$$

Sollte eine der beiden Linien aus mehreren Frequenzen zusammengesetzt sein, was besonders bei der breiten 35μ -Linie nicht unmöglich ist, so würde die Zuordnung zum Schwingungstyp E wohl zum mindesten für die stärkste dieser Frequenzen gelten.

Für die inneren Schwingungen 7μ und 14μ ist ebenfalls der Tensor des Typus E brauchbar. Die Entartung dieser Frequenzen ist schon durch die Analyse der Ultrarotspektren festgestellt worden. Wir berechnen aus $q_x = 0,4$ $b = \sqrt{0,4} a$, also $b < a$; und damit wird

$$\begin{array}{ccc} [q_x = 0,4], & q_y = 1, & q_z = 3,5, \\ I_x = I_y = 1,6 I_z. \end{array}$$

Auch hier besteht gute Übereinstimmung mit den beobachteten Werten:

$$\begin{array}{ccc} q_x = 0,4, & q_y = 1, & q_z = 4,5 (\pm 1), \\ I_x = I_y = 1,7 I_z. \end{array}$$

Die Cabannesschen Werte (vgl. Tabelle 1) sind mit einem Tensor der angegebenen Form nicht darzustellen.

Für diese inneren Schwingungen ist also $b < a$. Dies ist verständlich, da man im Extremfalle $b = 0$ einen Tensor erhält, der einer entarteten Schwingung der Gruppe D_{3h} , also der Gruppe des gleichseitigen Dreiecks entspricht.

Schwieriger wird der Fall bei der 9,2 μ -Linie. Über ihre Zuordnung zur inaktiven Pulsation des CO_3 -Ions kann wohl, schon allein auf Grund der Untersuchungen im Ultrarot¹⁾, kaum ein Zweifel bestehen. Auch die große Intensität im Raman-Spektrum deutet auf diese Zuordnung zum Typus A_{1g} ; die 9,2 μ -Linie ist eine der intensivsten Raman-Linien überhaupt. Nun liegen aber die theoretisch geforderten Werte $q_x = q_y = q_z = 0$ weit außerhalb der Fehlergrenzen unserer beobachteten Werte $q_y = 0,4$ und $q_z = 0,2$. ($q_y \neq 0$ wird überdies auch durch den von Cabannes beobachteten Wert bestätigt.) Es bliebe also zu erklären, woher diese Diskrepanzen stammen; im besonderen, ob man aus den Beobachtungen auf eine etwas andere Symmetrie des CO_3 -Modells schließen darf, als sie der Theorie zugrunde liegt. Der naheliegendste Weg, nämlich aus den beobachteten Werten von q und I aus Tabelle 1 einen Tensor zu finden, der die experimentellen Resultate wiedergibt, führt leider zu einem Widerspruch: Da wegen $q_x = 0$ die Komponenten $c_{13} = c_{23} = 0$ werden (vgl. die Formeln S. 761), bleiben für die vier Unbekannten vier homogene Gleichungen übrig:

$$\begin{aligned} c_{11}^2 + c_{12}^2 &= 5 (c_{33}^2 + c_{12}^2) & (\text{aus } I_x = 5 I_z), \\ c_{22}^2 + c_{12}^2 &= 5 (c_{33}^2 + c_{12}^2) & (\text{aus } I_y = 5 I_z), \\ c_{12}^2 &= 0,4 c_{11}^2 & (\text{aus } q_y = 0,4), \\ c_{12}^2 &= 0,2 c_{33}^2 & (\text{aus } q_z = 0,2), \end{aligned}$$

die sich widersprechen; es sei denn, man hilft sich durch die (z. B. auch in der Theorie von Cabannes gemachte) Annahme $c_{12} \neq c_{21}$. Doch halten wir diese Annahme eines unsymmetrischen Tensors für völlig abwegig, da, wie das Experiment gezeigt hat, die Werte von q_y und q_z ungeändert bleiben, wenn man den Kristall in den betreffenden Stellungen um 90° um seine Achse dreht; das entspricht nämlich der Vertauschung der im Kristall festen Richtungen 1 und 2 bei Festhaltung der Achsenrichtung 3.

Angemerkt sei, daß man unter Vernachlässigung eines Teiles der Beobachtungen, nämlich der Intensitäten I , einen Tensor

$$\begin{vmatrix} a & d & 0 \\ d & a & 0 \\ 0 & 0 & c \end{vmatrix}$$

¹⁾ Cl. Schaefer, C. Bormuth, F. Matossi, ZS. f. Phys. **39**, 648, 1926.

ableiten kann, der darauf schließen ließe, daß das CO_3 -Ion im Kalkspat die Symmetrie eines gleichschenkeligen Dreiecks hat; dies war schon früher von Matossi¹⁾ wegen $c_{13} = c_{23} = 0$ und $c_{12} \neq 0$ gefordert worden und kann jetzt unmittelbar aus den Placzekschen Tabellen für die Symmetrie C_2 (l. c.) entnommen werden. Es wäre immerhin möglich, daß die Intensitäten der Raman-Linien durch die Theorie nicht so gut wiedergegeben würden wie die Depolarisationsgrade. Eine eindeutige Entscheidung scheint aber nicht möglich zu sein. Es sei nochmals betont, daß die Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment nicht auf eine Verfälschung der experimentell bestimmten Depolarisationsgrade zurückzuführen sein kann.

Schließlich ist zu bedenken, daß die Theorie nur als erste Näherung angesehen werden darf²⁾. Hier scheint es im besonderen auch modellmäßig verständlich, daß man das CO_3 -Ion nur in Näherung als eine abgeschlossene Gruppe, etwa von der Gestalt eines gleichseitigen Dreiecks, (Symmetrie D_{3h}) betrachten darf, dessen Schwingungen in dem „stationären“, durch die Konfiguration der Ca^{++} -Ionen gegebenen Feld erfolgen; dies letztere kommt nämlich in der Verwendung der Symmetrie D_{3d} statt D_{3h} auch für die inneren Frequenzen zur Berücksichtigung. Tatsächlich aber ist das Feld gar nicht stationär — es gibt ja äußere Schwingungen —, so daß bei Schwingungen wie der totalsymmetrischen, die besonders empfindlich gegen Störungen der Symmetrie sind, sehr wohl Abweichungen vom theoretisch für die betreffende Symmetrie geforderten Verhalten beobachtet werden können. Diese zeitlich veränderlichen Abweichungen von der Symmetrie, die die absolute Größe der Tensorkomponenten verändern, können unter Umständen zur Folge haben, daß infolge Mittelbildung in den verschiedenen Kristallstellungen verschiedene mittlere c_{ik} zu benutzen wären, da der Anregungszustand der äußeren Eigenfrequenzen von der Kristallstellung abhängig ist. Dadurch könnte die Diskrepanz bei der 9 μ -Linie möglicherweise gedeutet werden. Es würde z. B. genügen, den Wert d im letztgenannten Tensor für die dritte Kristallstellung in d' abzuändern, um sowohl die Depolarisation als auch die Intensitäten zu deuten. Es verhielten sich dann $d'^2 : d^2 : c^2 : a^2 = 1,4 : 12 : 7 : 30$; dagegen müßte ohne Berücksichtigung der Intensitäten $d^2 : c^2 : a^2 = 2 : 10 : 5$ sein, um die g -Werte allein darzustellen. Es ist allerdings schwer einzusehen, wie der genannte Grund eine so große Abweichung vom normalen Tensor zur Folge haben sollte.

¹⁾ F. Matossi, ZS. f. Phys. **64**, 34, 1930. — ²⁾ Vgl. etwa C. J. Brester, ebenda **24**, 324, 1924.

Wie genauere Rechnungen gezeigt haben, ist es auch nicht möglich, die Diskrepanz etwa dadurch zu beseitigen, daß man kleine Verdrehungen des CO_3 -Dreiecks aus der Ruhelage zuläßt und über sämtliche Drehungen mittelt. Mathematisch unterscheiden sich die Gleichungen für den Depolarisationsgrad nicht von denen für ruhende gleichschenkelige oder gleichseitige Dreiecke, nur stehen in Zähler und Nenner der Ausdrücke für q nicht die Tensorkomponenten selbst, sondern die c_{ik} sind jetzt nur als Abkürzungen für Kombinationen aus ihnen aufzufassen. Bei streng trigonaler Symmetrie ist auch bei dieser Art der Behandlung q in allen drei Kristallstellungen Null.

Die schwache Linie $5,7 \mu$ ist in hinreichender Übereinstimmung mit der für eine Kombinationsschwingung der inaktiven geforderten Tensorform:

$$\begin{array}{ccc} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & c, \end{array}$$

soweit sich das bei dieser schwachen Linie sagen läßt.

Quarz, SiO_2 (hexagonal). Die Kristallklasse, in der Quarz kristallisiert, ist D_3 ; den Placzekschen Tabellen entnehmen wir für D_3 :

Tabelle 5.

Typ	Tensorkomponenten	Depolarisationsgrad	Tensorform
A_1	$c_{11} = c_{22} (\neq c_{33});$ $c_{ik} = 0$	$q_x = q_y = q_z = 0$	$\begin{array}{ccc} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & c \end{array}$
E	$c_{11} = -c_{22}; c_{33} = 0$ $c_{12} = c_{11}; c_{13} = c_{23}$	$\begin{array}{l} q_x < 1; q_y = 1; q_z > 2 \\ \text{oder} \\ q_x = 1; q_y = 1; q_z = 2 \\ \text{oder} \\ q_x > 1; q_y = 1; 2 > q_z > 1 \end{array}$	$\begin{array}{ccc} a & a & b \\ a & -a & b \\ b & b & 0 \end{array}$

Die 79μ -Schwingung, der Wellenlänge nach sicher eine äußere, läßt sich nur dem zweifach entarteten Typ E zuordnen, wie man schon aus dem oberflächlichen Vergleich der experimentellen Werte von q mit der dritten Spalte der Tabelle 5 entnimmt. Mit $a = 1,4 b$ berechnet man:

$$q_x = 0,5, \quad q_y = 1, \quad q_z = 3, \\ I_x = I_y = \frac{3}{2} I_z$$

in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Ergebnis:

$$q_x = 0,6 (\pm 0,1), \quad q_y \sim 1, \quad q_z \sim 4, \\ I_x = I_y = \frac{3}{2} I_z \quad (\text{vgl. Tabelle 2}).$$

Die gleiche Zuordnung muß für die Linien $12,5 \mu$ und $37,4 \mu$ getroffen werden; nur ist für diese Frequenzen $b = 1,6 a$ zu setzen. Dann berechnet man nämlich:

$$q_x = 2,6, \quad q_y = 1, \quad q_z = 1,4$$

ebenfalls in guter Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Werten:

$$q_x \sim 3, \quad (q_y \gtrsim 1), \quad q_z \sim 1,3 \text{ bzw. } 1,5.$$

Sicher ist nach diesem Ergebnis, daß man keine der beiden Frequenzen einer symmetrischen Schwingung zuordnen darf; das wird besonders aufschlußreich für die $12,5 \mu$ -Linie (vgl. weiter unten).

Die Linien $21,5 \mu$, $24,8 \mu$, 28μ und 48μ lassen sich entsprechend den beobachteten Werten $q_x = q_y = q_z \approx 0$ nur der totalsymmetrischen Schwingung vom Typ A_1 zuordnen; lediglich bei der $24,8 \mu$ -Linie scheint wegen $q_z = 0,2$ eine kleine Störung des Tensors vorzuliegen. Eine nähere Besprechung folgt auch hier noch in anderem Zusammenhang.

Es folgen noch eine Reihe schwächerer Linien: $8,15 \mu$, $8,58 \mu$, $14,2 \mu$ kann man mit Sicherheit dem Typ E zuordnen mit der Maßgabe, daß $b \ll a$ ist; dann wird nämlich $q_x \ll 1$; $q_z \gg 1$, wie auch beobachtet wurde. Setzen wir in erster Näherung $b = 0$, so erhalten wir einen Tensor von der Form:

$$\begin{array}{ccc} a & a & 0 \\ a & -a & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{array}$$

Dieser entspricht nach den oft zitierten Placzekschen Tabellen der zweifach entarteten Schwingung einer höhersymmetrischen Punktgruppe, z. B. D_{3h} , welche symmetrisch zu einer Symmetrieebene verläuft; wir wollen sie daher E_1 nennen. Dieses Ergebnis läßt also darauf schließen, daß es sich hier um innere Schwingungen einer höhersymmetrischen Atomgruppe im Quarz handelt. Einen entsprechenden Tensor, nur mit etwas größerem b , hatten wir ja auch bei den inneren entarteten Schwingungen 7μ und $14,2 \mu$ des Kalkspats.

Damit im Zusammenhang läßt sich eine Zuordnung der Linien $9,35 \mu$ (und der von uns nicht gefundenen bei $18,9 \mu$) vornehmen. Ein Vergleich der beobachteten Depolarisationsgrade: $q_x > 1$; $q_z < 1$ mit den nach Tabelle 5 zulässigen zeigt, daß keine der dort angegebenen Schwingungstypen in Frage kommt. Um Übereinstimmung mit dem Experiment zu erzielen, müßte im Tensor des Typs E $c_{33} = c \neq 0$ zugelassen sein. Dann berechnet man nämlich mit $a < b$: $q_x > 1$; $q_z < 1$. Schreiben wir den Wert $c_{33} \neq 0$ einer nicht weiter erklärbaren Verzerrung der Schwingungs-

form zu (dieser Tensor würde z. B. einer niedrigsymmetrischen Gruppe C_1 angehören können), so dürfen wir in sehr grober Näherung ($a = c = 0$ statt $a < c < b$) für die unverzerzte Schwingung einen Streutensor

$$\begin{array}{ccc} 0 & 0 & b \\ 0 & 0 & b \\ b & b & 0 \end{array}$$

verantwortlich machen. Eine Schwingung dieses Typs verläuft antisymmetrisch zu einem Symmetrieelement, z. B. einer Symmetrieebene, ist also vom Typ E_2 . Auch bei 9,35 μ und 18,9 μ handelt es sich demnach möglicherweise um innere entartete Schwingungen des Quarzes. Ebenso entspricht die schon erwähnte 12,5 μ -Linie, die als innere Schwingung angesehen werden muß, diesem Schema.

Beryll, $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ (hexagonal). Beryll entspricht der Gruppe D_{6h} ; dafür entnehmen wir den Placzekschen Tabellen die folgenden Schwingungstypen:

Tabelle 6.

Typ	Tensorkomponenten	Depolarisationsgrad	Tensorform
A_{1g}	$c_{11} = c_{22} (\neq c_{33});$ $c_{ik} = 0$	$q_x = q_y = q_z = 0$	$\begin{array}{ccc} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & c \end{array}$
E_g^+	$c_{11} = -c_{22}; c_{3i} = 0;$ $c_{12} = c_{11}$	$q_x = 0; q_y = 1; q_z = \infty$	$\begin{array}{ccc} a & a & 0 \\ a & -a & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{array}$
E_g^-	$c_{ii} = c_{12} = 0;$ $c_{13} = c_{23}$	$q_x = \infty; q_y = 1; q_z = 1$	$\begin{array}{ccc} 0 & 0 & b \\ 0 & 0 & b \\ b & b & 0 \end{array}$

Alle von uns gemessenen Linien, mit Ausnahme von 9,88 μ , entsprechen im wesentlichen dem totalsymmetrischen Schwingungstyp A_g , besonders gilt das für die stärkeren Linien 9,31 μ , 14,6 μ , 25,4 μ , 31,4 μ . Wegen des großen Intensitätsunterschiedes von I_x und I_z (vgl. Tabelle 3) ist z. B. für die 9,31 μ -Schwingung $a \sim 1/5 c$. Bei den anderen Linien ist der Intensitätsunterschied von I_x und I_y gegen I_z nicht ganz so stark, in jedem Falle ist aber $a < c$. Den wesentlich geringeren Intensitätsunterschied, der z. T. zwischen I_x und I_y auftritt, können wir unberücksichtigt lassen und $I_x = I_y$ setzen.

Mit Sicherheit von anderem Typus ist die Linie 9,88 μ mit den beobachteten Werten:

$$q_x > 2,5, \quad q_y \lesssim 1, \quad q_z \sim 0,1.$$

Dieses Ergebnis ist höchstens verträglich mit einem Tensor des Typs E_g^- der Tabelle 6, der allerdings

$$q_x = \infty, \quad q_y = 1, \quad q_z = 1$$

liefert. Wie bei der 9,35 μ -Schwingung des Quarzes müßte eigentlich noch $c_{33} = c \neq 0$ sein, damit man $q_z < 1$ erhält. ($q_x > 2,5$ und $q_x = \infty$ kann bei der geringen Intensität dieser Linie als hinreichende Übereinstimmung angesehen werden.) Ein Wert $c_{33} \neq 0$ ist auch in beiden Fällen mit den beobachteten Intensitäten $I_x < I_z$ in Einklang. Man dürfte also diese Schwingung des Berylls dem gleichen Typ wie dort, nämlich E_2 zuschreiben. Eine eingehendere Diskussion scheint verfrüht.

Die von uns getroffene Zuordnung der Raman-Linien von Quarz und Beryll soll noch mit den Deutungen des Silikatspektrums von Weiler¹⁾ und Schaefer, Matossi und Wirtz²⁾ verglichen werden. Beide legen der Diskussion die Annahme zugrunde, daß es sich im wesentlichen um Schwingungen des SiO_4 -Tetraeders handelt. Die einem solchen zuzuschreibenden vier Schwingungsformen (zwei dreifach aktive und zwei inaktive) werden aber in den beiden Deutungen verschiedenen Wellenlängengebieten zuerteilt. Die Grundschrwingungen des SiO_4 -Tetraeders und ihre Zuordnung sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Bezeichnung	Schwingungstyp	Zuordnung nach Weiler	Zuordnung nach Schaefer-Matossi-Wirtz
A	inaktiv	12,5 μ	$\lambda > 20 \mu$
B	aktiv	9,5 μ	17–20 μ
C	inaktiv (Puls.)	16–20 μ	12,5 μ
D	aktiv	8,3 μ	8–11 μ

Die Diskussion unserer Beobachtungen sei in folgender Tabelle zusammengefaßt (die längeren Wellenlängen, die zweifelsfrei äußeren Eigenfrequenzen entsprechen, sind weggelassen):

Typ	Beschreibung	Quarz	Beryll
A_{1g}	totalsymmetrisch oder hochsymmetrisch	21,5; 24,8 μ	9,31; 14,6; 25,4 μ 8,04; 16,0; 17,1 μ (18,9; 22,2; 23,6 μ)
E_1	entartet (symm.)	8,15; 8,35; 14,2 μ	—
E_2	entartet (antisymm.)	9,35; 12,5; 18,9 μ	9,88 μ

¹⁾ J. Weiler, ZS. f. Phys. **80**, 617, 1933. — ²⁾ Cl. Schaefer, F. Matossi u. K. Wirtz, ebenda **89**, 210, 1934.

Von Interesse ist beim Vergleich zunächst die Pulsation der vier O-Atome gegen das Si-Atom, die ja im Raman-Effekt als totalsymmetrische Schwingung besonders intensiv sein soll (vgl. Placzek, l. c.). Weiler verlegt sie in das Gebiet von 16 bis 20 μ und gibt als obere Grenze bei starker Verknüpfung der SiO_4 -Tetraeder etwa 21,5 μ an; dies ist an Quarz zwar beobachtet, bestätigt sich aber nicht an Beryll. Verlegen wir entsprechend der anderen Deutung die Pulsation des SiO_4 -Tetraeders in die Gegend von 12,5 μ , so wäre das Ausfallen der entsprechenden Raman-Linien bei Quarz und Beryll durch die ringförmige Verknüpfung der SiO_4 -Tetraeder erklärt, wodurch die Schwingung, wenn sie überhaupt auftritt (Quarz), vollständig ihres symmetrischen Charakters entkleidet wird. Das ist in Übereinstimmung mit der dann im Ultrarot beobachteten Aktivierung bei Quarz, Beryll und dem entsprechend gebauten Apophyllit. Die andere inaktive Schwingung, die sich aus den Beobachtungen im Ultrarot nach der Schaefer-Dennisonschen Formel zu etwa 22,5 μ ergibt, könnte vielleicht den Raman-Linien 21,5 bzw. 24,8 μ bei Quarz und 25,4 μ bei Beryll entsprechen. Möglicherweise gehören diese Raman-Linien aber zu äußeren symmetrischen Schwingungen. Die starke 9,31 μ -Linie des Berylls könnte der inaktiven Pulsation des BeO_4 -Tetraeders zugeordnet werden. Die Wellenlänge ist im Einklang mit einer groben Abschätzung aus dem Verhältnis der reduzierten Massen einer BeO- und SiO-Schwingung. Unsere Ergebnisse fügen sich also zwanglos in die Deutung des Ultrarotspektrums der Silikate, wenn auch nicht geleugnet werden soll, daß die Existenz einer intensiven Raman-Linie des Quarzes bei 21,5 μ nicht restlos befriedigend erklärt werden kann. Keinesfalls ist sie aber wegen der großen Wellenlänge einer Pulsation des SiO_4 -Tetraeders zuzuordnen, wie es nach der Weilerschen Auffassung sein müßte.

Herrn Prof. Dr. Clemens Schaefer danke ich für das Interesse, das er der Arbeit entgegenbrachte und für die Überlassung der Mittel seines Institutes. Besonderen Dank schulde ich Herrn Dozenten Dr. Frank Matossi für die Anregung zu dieser Arbeit und viele wertvolle Diskussionen. Ein Teil der Apparate stammte aus Mitteln der Heinholtz-Gesellschaft, der hier ebenfalls gedankt sei.

Breslau, Physikalisches Institut der Universität, 20. Januar 1938.

(Aus dem Forschungs-Institut der AEG.)

Elektronenoptische Beobachtung der Ionen- und Elektronenemission von drahtförmigen Emissionsquellen.

Von H. Mahl.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Februar 1938.)

Es wird eine elektronenoptische Methode beschrieben, mit deren Hilfe gleichzeitig ein Ionenemissionsbild und ein Elektronenemissionsbild von emittierenden drahtförmigen Körpern auf denselben Leuchtschirm sichtbar gemacht werden kann. Das Ionenemissionsbild wird dabei zuerst in ein Sekundärelektronenbild umgewandelt. Die Methode wird auf Emissionsuntersuchungen an glühenden Steatitröhrchen angewandt.

Das Emissionsbild eines Körpers kann sowohl bei Elektronenemission als auch bei der Emission positiver Ionen grundsätzlich auf gleiche Weise durch elektronenoptische bzw. ionenoptische Abbildung des emittierenden Körpers auf einem Leuchtschirm erhalten werden¹⁾. Die Sichtbarmachung eines Ionenbildes, dessen Bildgüte aus verschiedenen Gründen allerdings nie die Qualität von Elektronenbildern erreicht, stößt aber auf eine besondere Schwierigkeit, da durch Ionenbestrahlung eine sehr schnelle Zerstörung der Leuchtschirme erfolgt.

Diese Schwierigkeit kann nun dadurch beseitigt werden, daß das Ionenbild selbst nicht direkt auf dem Leuchtschirm erzeugt wird, sondern zuerst auf eine homogene Metallplatte (Hilfselektrode) geworfen wird. Dort werden entsprechend der Ionenintensitätsverteilung Sekundärelektronen ausgelöst. Mit einer *Elektronenlinse* kann dann das in ein Elektronenbild umgewandelte Ionenbild auf einem Leuchtschirm sichtbar gemacht werden.

Versuchsanordnung. Eine Versuchsanordnung, die nach diesem Prinzip auf besonders einfache Weise das Ionenemissionsbild und außerdem noch ein direktes Elektronenemissionsbild des emittierenden Stoffes liefert, besteht in einer Anordnung, wie sie bereits zur elektronenoptischen Abbildung von Glühdrähten benutzt worden ist²⁾. In dieser Anordnung befindet sich hinter dem Glühdraht — dem emittierenden Körper — im kleinen Abstand (1 bis 2 mm) eine ebene homogene Metallplatte (Hilfselektrode) mit negativem Potential gegenüber dem Glühdraht. Das ganze

¹⁾ Vgl. J. Koch u. W. Walcher, ZS. f. Phys. **97**, 131, 1935. — ²⁾ H. Mahl, ebenda **98**, 321, 1935.

ist von einem Anodenzylinder umgeben, der gegen beide Elektroden stark positiv (10 bis 20 kV) ist.

Zum besseren Verständnis des Strahlenverlaufes ist ein Schnitt durch den Glühdraht D und die Hilfselektrode P mit eingezeichnetem Potentialfeld¹⁾ vergrößert in Fig. 1 wiedergegeben. Der Potentialverlauf selbst wird bei gegebener Geometrie nur vom Verhältnis der Potentialdifferenz U_P zwischen Hilfselektrode und Glühdraht und der Potentialdifferenz U_A zwischen Anodenzylinder und Glühdraht bestimmt. Für den in Fig. 1 dargestellten speziellen Fall ist dieses Spannungsverhältnis U_P/U_A so

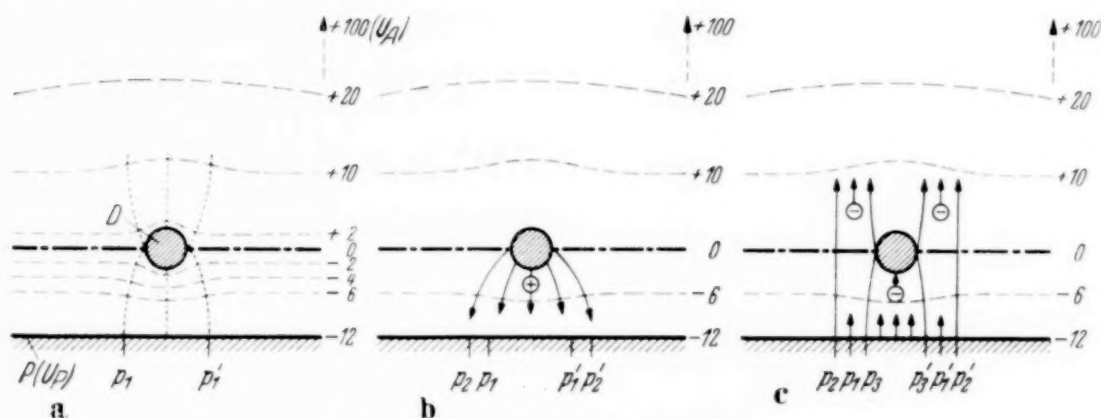


Fig. 1. Schematischer Strahlenverlauf.

gewählt worden, daß die Nullpotentiallinie (\cdots) parallel zur Hilfselektrode P verläuft. Dieser Fall ist insofern besonders ausgezeichnet, als hierbei die durch den Glühdraht hervorgerufene Störung des Potentialfeldes (Zylinderlinse) am geringsten ist, so daß gleichzeitig bei elektronenoptischer Abbildung die Bildstörungen am kleinsten werden.

Aus Abbildungsversuchen und Potentialfeldmessungen ergab sich übereinstimmend, daß dieses günstigste Spannungsverhältnis U_P^*/U_A in gewissen Grenzen proportional dem Glühdrahtabstand d (Drahtmitte-Platte) ist: $U_P^*/U_A = \text{const} \cdot d$ ($d < 3$ mm). Der Zahlenwert der Konstante ergab sich aus Versuchen zu 0,070, womit

$$U_P^*/U_A = 0,070 \cdot d$$

wird (d in mm).

Die in der schematischen Fig. 1a punktiert eingezeichneten Linien sollen vom Glühdraht ausgehende Kraftlinien darstellen. Die Ansatzpunkte der Kraftlinien auf der Hilfselektrode, die in Nähe derjenigen Drahtzonen ausgehen, wo die Nullpotentiallinie (\cdots) auftritt, sind p_1 und p_1' .

¹⁾ Das Potentialfeld ist nach elektrolytischen Trogmessungen für einen Glühdrahtabstand von 1,7 mm gezeichnet.

Wenn nun der Glühdraht *positive Ionen* emittiert, so können diese nur von derjenigen Hälfte des Drahtes weggeführt werden, wo für sie eine Beschleunigungskraft angreift, also von der unteren Drahthälfte. Die Ansatzpunkte der Nullpotentiallinie auf dem Draht ergeben bei Vernachlässigung der Austrittsgeschwindigkeit der Ionen die Grenzbezirke, von wo aus noch Ionen beschleunigt werden können. Nach oben austretende Ionen kehren wieder auf die Glüh-anode zurück. Fig. 1b zeigt schematisch, wie die beschleunigten Ionen auf der negativen Platte P einen Streifen von der Breite $p_2 - p'_2$ treffen. Da sich ein Ion mit steigender Geschwindigkeit immer weiter von der gekrümmten Kraftlinie, auf der es sich ursprünglich bewegte, entfernt, ist dieser Streifen breiter als der von den Grenzkraftlinien abgegrenzte Streifen $p_1 - p'_1$. Die Intensitätsverteilung der auf die Platte P auftreffenden Ionen stellt das in gewisser Weise verzerrte Ionenemissionsbild (Projektionsbild) der unteren Glühdrahthälfte dar. Die ausgelösten Sekundärelektronen werden zum Teil, wie Fig. 1c veranschaulicht, an beiden Seiten der Glüh-anode vorbei in den Abbildungsraum gelangen können ($p_2 - p_3$ und $p'_2 - p'_3$), wo sie zur Bilderzeugung dienen können; ein Teil der Sekundärelektronen wird dagegen auf die Glüh-anode D treffen ($p_3 - p'_3$).

Emittiert der Glühdraht *Elektronen*, so können, wie bereits an anderer Stelle gezeigt wurde¹⁾, nur die von der oberen Hälfte des Glühdrahtes austretenden Elektronen in den Bildraum treten und direkt zur Erzeugung des Elektronenemissionsbildes der Glühdrahtvorderseite dienen.

Die Bilderzeugung findet in beiden Fällen durch die gleiche magnetische Linse statt. Je nach der Linseneinstellung wird dabei entweder das direkte Glüh-elektronenbild der Glühdrahtvorderseite auf dem Leuchtschirm scharf erhalten oder das auf der Hilfselektrode in ein Sekundärelektronenbild umgewandelte Ionenemissionsbild der Glühdrahtrückseite.

Abbildungsversuche. Für die Abbildungsversuche diente als Emissionsquelle ein Steatitröhrchen (Durchmesser = 0,80 mm), das sowohl — je nach der Glüh-temperatur — positive Ionen als auch Elektronen emittieren kann. Die Heizung erfolgte durch einen Wolfrandraht im Inneren des Röhrchens. Der Abstand von der Hilfselektrode betrug gewöhnlich 1 bis 2 mm. Als Anodenpotential (U_A) wurde 10 bis 20 kV gewählt. Das negative Potential der Hilfselektrode (U_P) ergab sich entsprechend der angegebenen empirischen Formel zu $-0,7$ bis -3 kV.

¹⁾ H. Mahl, a. a. O.

Fig. 2 zeigt ein mit der beschriebenen Anordnung erhaltenes Elektronenbild von der Hilfelektrode bei reiner Glühionenemission des Steatitröhrchens. Auf der Hilfelektrode, die mit parallelen Kratzern in Richtung der Glühdrahtachse versehen war, sind deutlich die zwei hellen Streifen zu erkennen, die den Bereichen $p_2 - p_3$ und $p'_2 - p'_3$ in Fig. 1c entsprechen.

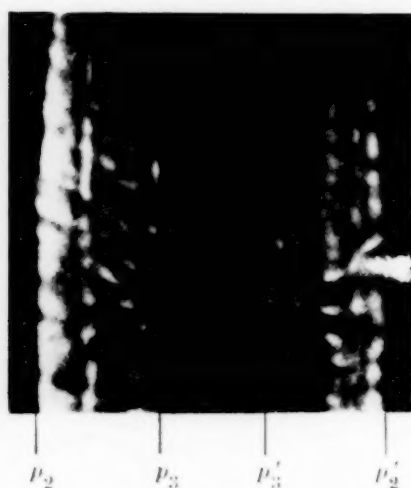


Fig. 2. In ein Sekundärelektronenbild umgewandeltes Ionenemissionsbild eines Steatitröhrchens. (Vergr.: 14 fach.)

Der mittlere schwarze Streifen entspricht dabei $p_3 - p'_3$, der Ausblendung durch das Steatitröhrchen. Seine Breite ergibt sich aus der Vergrößerung zu 0,70 mm, ist also etwa gleich der Dicke des Steatitröhrchens (Durchmesser = 0,80 mm). Das Steatitröhrchen bewirkt somit hierbei praktisch nur eine geometrische Ausblendung (Parallelprojektion).

Wird das Spannungsverhältnis U_P/U_A dagegen anders gewählt als U_P^*/U_A , so treten starke Verzerrungen im Elektronenbild und Überschneidungen der Ionenbahnen auf, so daß die Identifizierung des Sekundärelektronenbildes mit dem Ionenemissionsbild wesentlich erschwert wird.

Um die Schärfe des Projektionsbildes der Ionenquelle auf der Hilfelektrode P zu prüfen, wurde bei einem Steatitröhrchen durch spiraliges

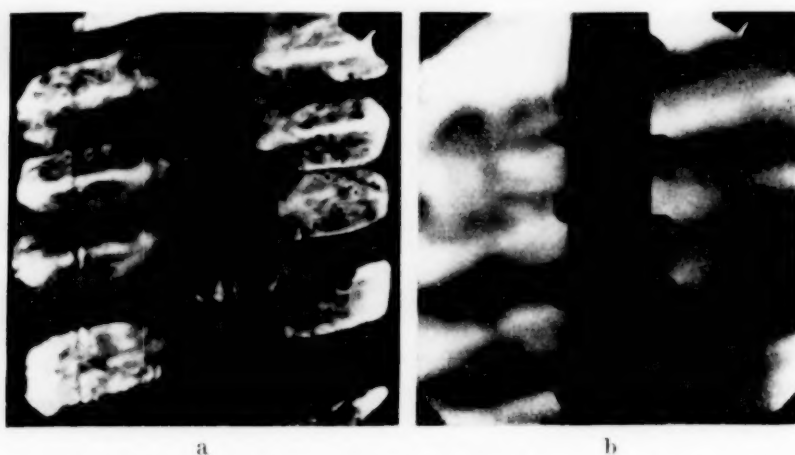


Fig. 3. a) Ionenemissionsbild eines Steatitröhrchens, bei dem emittierende Oberflächenbereiche abgedeckt sind. b) Schattenbild des mit Wolframdraht bewickelten Steatitröhrchens.

Bewickeln mit einem dünnen Wolframdraht die emittierende Oberfläche teilweise abgedeckt. Bei Einstellen der Linse auf die Hilfelektrode wurden wieder die beiden emittierenden Streifen zu beiden Seiten des Steatitröhrchens erhalten (Fig. 3a). Die vom Wolframdraht abgedeckten Bereiche

auf dem Steatitröhrchen markieren sich dabei deutlich als verhältnismäßig scharf abgegrenzte schräge dunkle Streifen¹⁾. Bei Einstellung der Linse auf das Steatitröhrchen selbst wurde wegen des Fehlens einer eigenen Elektronenemission sein scharfes Schattenbild erhalten (Fig. 3b).

Emissionsbeobachtungen. Bei den Beobachtungen der Emission am Steatitröhrchen zeigte sich, daß während des langsamen Hochheizens

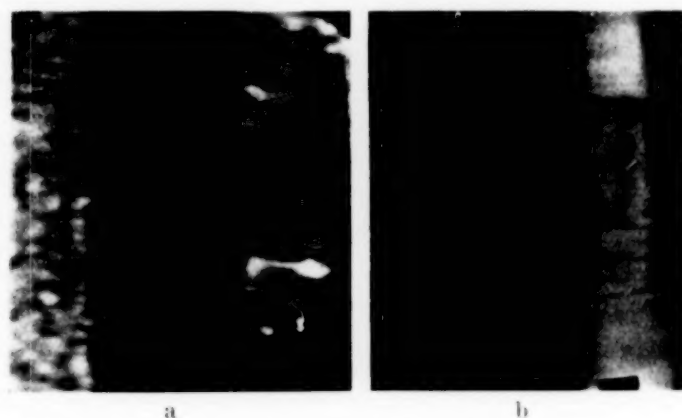


Fig. 4. Ionenemissionsbilder eines Steatitröhrchens (Vergr.: etwa 20fach).

a) Bei etwa 1200° C. b) Bei etwa 1600° C.

verschiedene charakteristische Emissionsstadien auftraten. Bei einer Glüh-temperatur von etwa 1000° C²⁾ deutete unser Sekundäremissionsbild durch seine körnige Struktur auf eine fleckenförmige Ionenemission hin³⁾ (vgl. Fig. 2). Es werden dabei wohl vorwiegend die Verunreinigungen des Steatitröhrchens, wie Alkali und Erdalkali, als positive Ionen emittiert. Nach längerem Glühen, besonders bei etwas höherer Temperatur, traten allmählich emissionsfreie Stellen auf, wie sie in Fig. 1a bereits deutlich am rechten Emissionsstreifen sichtbar sind⁴⁾. Nach einer Glühbehandlung von einigen Stunden bei etwa 1300° C war schließlich die ganze ursprüngliche fleckenförmige Ionenemission verschwunden. Erst bei Temperaturerhöhung auf etwa 1600° C, wo bereits eine Sinterung des Materials erfolgte, trat wieder eine Ionenemission auf, aber von ganz anderem Charakter als vorher.

¹⁾ Die Unschärfe gegen die Bildmitte ist dabei durch Störungen des Potentialfeldes durch die etwas abstehende Wolframwendel bedingt. —

²⁾ Die Temperaturen wurden mit einem Glühfadenpyrometer gemessen. —

³⁾ Bei Tränkung des Steatitröhrchens mit einem Caesiumsalz konnte man bereits bei dunkler Rotglut eine kräftige Ionenemission (10^{-5} bis 10^{-4} A), die vermutlich einer Emission positiver Caesiumionen zuzuschreiben ist, erhalten. —

⁴⁾ Daß hier die Emissionsstreifen an beiden Seiten der Glühelektrode verschieden aussehen, rührt von der ungleichmäßigen Temperaturverteilung auf dem Steatitröhrchen her.

Die Emission war weitgehend gleichmäßig geworden, so daß jetzt deutlich feinere Einzelheiten von der geometrischen Struktur der Sekundärelektronen emittierenden Hilfselektrode¹⁾, die in diesem Falle aus kristallinem Eisenblech bestand, zu erkennen waren (Fig. 4b). Die Ionenerzeugung erfolgte

hierbei wohl durch Verdampfung des Grundmaterials.

Eine merkliche Elektronenemission hatte sich bei der bisherigen Glühbehandlung des Steatitröhrchens noch nicht gezeigt. Erst bei einer Steigerung der Glüh-temperatur auf etwa 1700° C trat plötzlich stellenweise eine sehr kräftige Elektronenemission auf, und zwar von Stellen, wo die Steatitmasse zu schmelzen begann.



Fig. 5. Elektronenemissionsbilder eines schmelzenden Steatitröhrchens (Vergr.: etwa 20fach).

Fig. 5a zeigt das Anfangsstadium des Schmelzens; bei Fig. 5b war

bereits ein größerer Teil des Steatitröhrchens weggeschmolzen, so daß hier der Wolframdraht, mit dem die Heizung erfolgte, übrig blieb.

Wie die wiedergegebenen Abbildungsbeispiele zeigen, läßt sich mit der beschriebenen, zur elektronenoptischen Drahtabbildung geeigneten Anordnung, ohne Änderung der Elektrodenpotentiale gleichzeitig auch das Ionenemissionsbild des Glühdrahtes durch Umwandlung in ein Sekundärelektronenbild elektronenoptisch sichtbar machen. Dadurch ist eine beliebig lange Beobachtung eines Ionenemissionsbildes möglich, was durch direkte ionenoptische Abbildung auf einem Leuchtschirm wegen der schnellen Zerstörung der Leuchtmasse bei Ionenbestrahlung nicht möglich wäre.

Berlin-Reinickendorf, im Februar 1938.

¹⁾ Rückschlüsse auf die spezifische Sekundäremission der Hilfselektrode selbst können hierbei wohl nicht gezogen werden, da wegen der verdampfenden Atome und Ionen die Sekundäremission des Kondensats beobachtet wird.

Experimentelle Untersuchungen über die Dauer von Zählrohrstößen.

Von J. M. Lyshede und J. C. Madsen in Aarhus, Dänemark.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Dezember 1937.)

Es wird an Zählrohren versucht, die Zählrohrspannung mit rhythmischen Spannungsschößen zu überlagern; dadurch kann die maximale Stoßzahl der Zählrohre festgestellt werden. Die Übereinstimmung mit den Resultaten verschiedener Zählrohrschaltungen wird diskutiert.

Die Bedingung dafür, daß man mit einem Geiger-Müller-Zählrohr überhaupt zählen kann, ist, daß die Spannung am Zählrohr einen gewissen Mindestwert, die Anfangsspannung, erreicht hat; um eine eingeleitete Zählrohrentladung wieder zu löschen, ist es notwendig, die Spannung durch geeignete Schaltmittel unter, oder wenigstens bis an die Anfangsspannung zu erniedrigen und sie da eine gewisse Zeit (Löschzeit) zu halten. Die Größe

dieser Löschzeit bedingt die obere Grenze der Stoßzahl. Die Löschzeit gibt für gewöhnliche Gase die zur völligen Ionenentfernung notwendige Zeit an, wenn man mit *Trost*¹⁾ annimmt, daß die Zählrohrstöße aus mehreren Einzelentladungen bestehen, die durch Wiedervereini-

gungsphotonen ausgelöst werden. Diese Überlegungen sind in der folgenden Arbeit experimentell untersucht worden. Während die Spannungs-erniedrigung meistens durch große Ableitwiderstände hervorgebracht wird (Widerstandslöschung), wird sie im folgenden, um wohldefinierte Spannungsverhältnisse zu bekommen, durch rhythmische Spannungsschöße ermittelt (Zwangslöschung). Die Apparatur ist in Fig. 1 abgebildet.

Das Thyatron *Th* liefert Kipperschwingungen von der Form eines negativen Stoßes von der Dauer eines Fünftels der ganzen Kipp-Periode. Der Stoß wird von dem Verstärkerrohr *L*₁ gewendet und durch einen Kondensator *C*₂ zu der Kathode des Zählrohres überführt. Die Spannungsschöße (Löschschöße) am Zählrohr bewirken am Zählendraht eine kapazitive Störung,

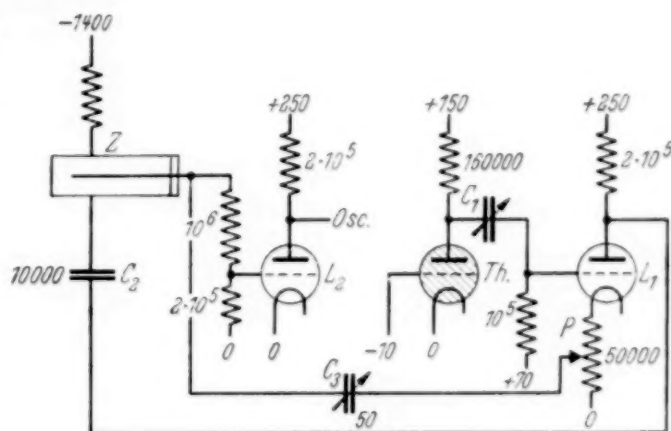


Fig. 1.

¹⁾ A. *Trost*, ZS. f. Phys. **105**, 399, 1937.

die durch Potentiometer P und Kondensator C_3 auskompensiert wird. Die Zählrohrstöße wurden mittels eines Kathodenstrahloszillographen Osc beobachtet. Die Erlöschung der Zählrohrstöße wird dadurch gekennzeichnet, daß die Entladung nur sehr selten über zwei aufeinanderfolgende Kipp-Perioden fortlebt. Die Ableitwiderstände sind so klein gewählt, daß Widerstandslöschung nicht stattfindet.

Aus den Beobachtungen ergibt sich, daß eine Löschung nur dann möglich ist, wenn die Spannungserniedrigung die Spannung des Zählrohres

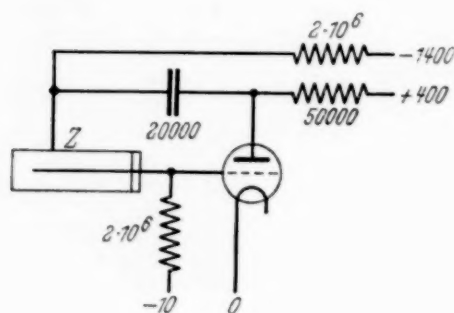


Fig. 2.

unter die Anfangsspannung bringt und sie eine gewisse Zeit unter dieser Spannung hält. Diese Zeit wurde durch oszillographische Beobachtung der Löschstöße gemessen. Für atmosphärische Luft betrug sie 1 bis $1,5 \cdot 10^{-4}$ Sekunden bei einem Druck von etwa 60 mm Hg. Für Wasserstoff bei demselben Druck war die Zeit drei- bis viermal kleiner.

Der Radius des Zählrohres war 11 mm, und der des Zählerdrahtes 0,2 mm. Die aus der Ionenwanderungsgeschwindigkeit und der Feldverteilung berechnete mittlere Wanderungszeit war für Luft etwa $1,0 \cdot 10^{-4}$ Sekunden, was als befriedigend gelten kann.

Daraus ergibt sich, daß die theoretisch kleinste Stoßdauer für ein Luftzählrohr dieser Dimensionen 10^{-4} Sekunden sein muß. Eine ähnliche Berechnung für die von Neher und Harper¹⁾ angegebenen Zählrohrdimensionen ergibt $0,7 \cdot 10^{-3}$ Sekunden, ebenfalls in befriedigender Übereinstimmung mit den beobachteten Stoßzahlen, etwa 3000 sec^{-1} ; die Entladungsphänomene werden nämlich durch kleine Verunreinigungen sehr stark beeinflusst. Die Stoßzahl eines sauberen Zählrohres mit Luft oder Wasserstoff-Füllung hat also eine obere Grenze, die von der Wanderung der positiven Ionen durch das Zählrohr abhängt. Mit der Anordnung von Neher und Harper kann man an diese Grenze nahe herankommen. Eine ähnliche Anordnung verdanken wir E. Buch Andersen. Fig. 2 gibt diese Anordnung an. Ein Zählrohrstoß ladet das Gitter der Lampe negativ auf. Der dadurch ermittelte positive Stoß an der Anode wird mittels eines Kondensators auf die Kathode des Zählrohres überführt und bewirkt hier eine Spannungserniedrigung. Der Zählbereich dieser Anordnung ist aber leider viel kleiner, weil die Anodenspannung kleiner ist. Wenn diese vergrößert wird, wird zwar der Zählbereich größer, aber dann gehen auch die Vorteile dieser Anordnung wieder verloren. Ein Zählbereich von 100 Volt

¹⁾ H. V. Neher u. W. W. Harper, Phys. Rev. **49**, 940, 1936.

ist bei einem guten Zählrohr durchaus erreichbar, ohne daß die Anodenspannung schädlich hoch wird.

Unsere Zwangslöschungsanordnung kann natürlich auch zu Zählversuchen benutzt werden. Da aber nicht zu viele Stöße in der Löschperiode verschwinden dürfen, darf diese nur etwa ein Fünftel der ganzen Kipp-Periode dauern.

Mit einem Zählrohr wurden durch visuelle Beobachtung im Kathodenstrahloszillographen Charakteristiken aufgenommen (Fig. 3). Um die große Anzahl Stöße/Min. visuell zu zählen, wurde nur ein kleiner Teil der Zeitachse des Oszillographen beobachtet, und dort die Zahl der Stöße gezählt. Die visuelle Methode wurde verwendet, damit wir unmittelbar

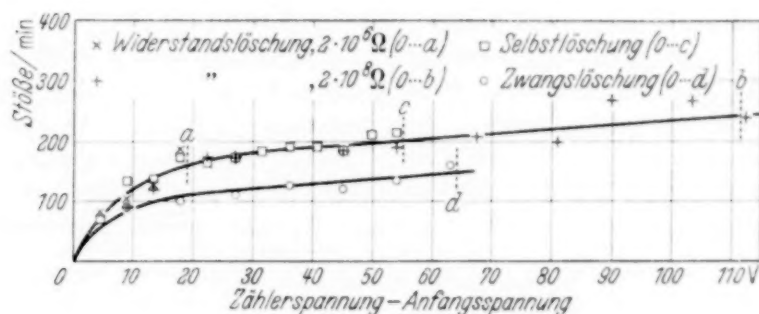


Fig. 3.

beobachten konnten, bei welchen Spannungen die Löschanordnungen einwandfrei arbeiteten, und durch welche Phänomene die Grenzen bestimmt wurden.

Es wurde ermittelt, daß die Charakteristiken für verschiedene Widerstände und für die Anordnung von E. Buch Andersen identisch verlaufen, daß sie aber in verschiedenen Punkten enden. Die Charakteristik für die Anordnung Fig. 1 liegt etwas niedriger, weil entsprechend der rhythmischen Spannungsänderung eine Anzahl der Stöße herausfällt. Bei dem Ableitwiderstand $2 \cdot 10^6$ Ohm endet die Charakteristik beim Punkte *a*. Dieser Grenzpunkt ist dadurch scharf definiert, daß eine Spannungserhöhung eine Coronaentladung ergibt. Bei dem Ableitwiderstand $2 \cdot 10^8$ Ohm wird eine Zählung beim Punkt *b* unmöglich, weil das Verstärkerrohr längere Zeit hindurch blockiert wird. Bei der Anordnung Fig. 2 geht das Zählrohr beim Punkte *c* in Coronaentladung.

Unserem kürzlich verstorbenen Chef, Prof. E. Buch Andersen, sind wir für sein förderndes Interesse und wertvolle Ratschläge zu großem Dank verpflichtet.

Aarhus, Physikalisches Institut der Universität, im Dezember 1937.

(Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.)

Die Elektronenablösung durch den Aufprall der positiven Ionen auf die Kathode einer Glimmentladung.

II. Der Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit der Kathode.

Von A. Güntherschulze und Hans Betz.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Februar 1938.)

An Kathoden aus K, Mg, Al, Cu, Fe, Ag, Pt wurde untersucht, wie sich die Elektronenablösung durch den Stoß positiver Ionen ändert, wenn die Oberflächen mit Deckschichten insbesondere mit Oxydschichten bedeckt werden. Es zeigte sich, daß dadurch die Elektronenablösung stets vergrößert wird, beispielsweise bei Mg und 2000 Volt fast auf den fünffachen Wert. Mit Hilfe dieses Verhaltens kann der Vorgang der Beseitigung einer Oxydschicht durch Kathodenzerstäubung oder ihre Neubildung durch Einführen von Sauerstoff oder analog auch einer Hydridschicht genau verfolgt werden.

In der ersten Veröffentlichung haben wir das Verfahren, die Elektronenablösung durch den Aufprall der positiven Ionen auf eine Kathode der Glimmentladung kalorimetrisch zu bestimmen, angegeben und begründet.

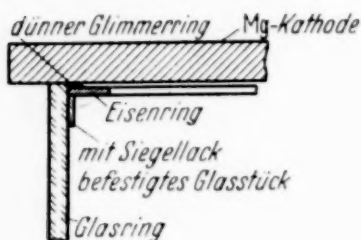


Fig. 1. Die Anordnung eines Schutzringes im Versuchsgefäß.

Als Kathode wurde eine mit Oxyd bedeckte Mg-Platte gewählt, weil an ihr die störende Kathodenzerstäubung fehlt. Für die folgenden Versuche wurde das Versuchsgefäß in der in Fig. 1 angegebenen Weise abgeändert. Um zu verhindern, daß das zerstäubende Kathodenmetall die angrenzenden Glaswände bedeckte, so daß diese auch zur Kathode wurden, was so-

fortige Funkenbildung auf ihnen und ihre Zerstörung zur Folge hat, wurde ein flacher Eisenring, gut an die Glaswände angepaßt, gegen die Kathode so gedrückt, daß er von ihr Bruchteile eines Millimeters entfernt war. Dieser Abstand wurde durch Zwischenlegen eines Glimmerringes gewährleistet. Der Eisenring wurde durch vier aufgekittete Glasstücke in seiner Lage gehalten. Diese Anordnung bewährte sich sehr gut. Die Zerstäubung konnte in den sehr dünnen Raum zwischen Kathode und Eisenring nicht so tief eindringen, daß sie Kontakt zwischen beiden machen konnte. Die Anordnung arbeitete noch einwandfrei, wenn der Glasring unten bereits so stark bestäubt war, daß er völlig undurchsichtig war.

I. Mg-Kathode. Mit dieser Anordnung wurde zunächst die bisherige Mg-Kathode in reinem Ar bei 1000 Volt Kathodenfall untersucht. Während aber in den in der ersten Veröffentlichung beschriebenen Versuchen dafür gesorgt wurde, daß die Kathode stets eine Oxydschicht hatte, wurde jetzt im Gegenteil die Oxydschicht durch die aufprallenden Ar-Ionen allmählich weggetrommelt und die Folge dieser Beseitigung der Oxydschicht untersucht. Fig. 2 enthält das Ergebnis. Es zeigt, daß die Zahl der von einem Kation bei 1000 Volt abgelösten Elektronen von 1,88 bei oxydbedeckter Kathode auf 0,37 bei reiner metallisch zerstäubender Mg-Kathode absinkt.

Hier entsteht sogleich die Frage, ob das Elektronenemissionsvermögen von der Dicke der Oxydschicht abhängt. Wir möchten diese Frage so beantworten: Bei einer Monoschicht mag das Emissionsvermögen anders sein als bei einer dickeren Schicht. Oberhalb der Monoschicht dürfte

jedoch bei den hier vorliegenden Schichtdicken kein Einfluß der Schichtdicke vorhanden sein, und zwar erstens, weil früher gezeigt worden war, daß ein Einfluß der Dicke von Oxydschichten auf die Entladungsform erst oberhalb von Schichtdicken von $0,1 \mu$ merklich zu werden beginnt, während hier sehr viel dünnere Schichten vorliegen¹⁾. Zweitens haben wir bei allen bisherigen Versuchen bei absichtlich dick (d. h. eine größere Anzahl Atomlagen dick) gemachten Schichten ganz die gleichen γ -Kurven erhalten wie bei dünnen.

Die Form des Absinkens der γ -Kurve der Fig. 2 gibt also keinen Zusammenhang zwischen γ und Schichtdicke, sondern den Bedeckungsgrad der Kathode mit Oxyd. Die Oxydschicht verschwindet nicht an allen Stellen zugleich. Je kleiner der noch bedeckte Bruchteil der Fläche ist, um so kleiner wird γ . Hand in Hand mit der Beseitigung der Oxydschicht geht ein starker Anstieg des Gasdruckes, der eingestellt werden muß, wenn Kathodenfall und Stromdichte konstant bleiben sollen. Bei reinem Mg ist dazu mehr als der doppelte Gasdruck nötig. Ferner ändert sich die Farbe des Dunkelraumes beträchtlich. Sie geht aus Bläulich in tief Weinrot

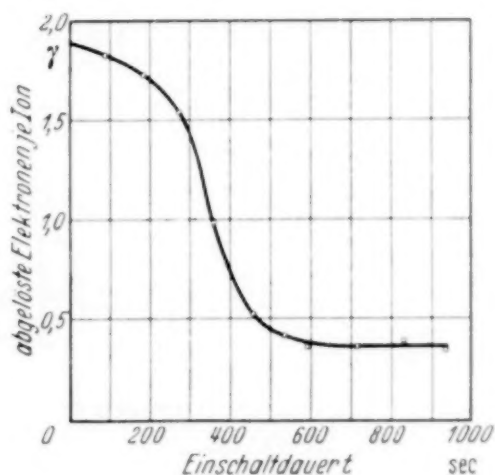


Fig. 2. Die Zahl von einem Kation bei 1000 Volt abgelöster Elektronen bei oxydbedeckter Kathode in Abhängigkeit von der Einschaltdauer.

¹⁾ A. Güntherschulze u. Werner Bär, ZS. f. Phys. **106**, 662, 1937.

über. Fig. 3 enthält die γ -Kurve des reinen Mg über dem Kathodenfall. Sie liegt sehr viel niedriger als die der MgO-Kathode. Die Elektronenemission ist an reinem Mg ganz erstaunlich gering.

II. *Verschiedene Bedeckungen einer Mg-Kathode.* Die durch Ar-Zerstäubung gründlich gereinigte Mg-Kathode wurde einer Glimmentladung in H_2 ausgesetzt, so daß sich auf ihr eine Magnesium-Hydridschicht bildete.

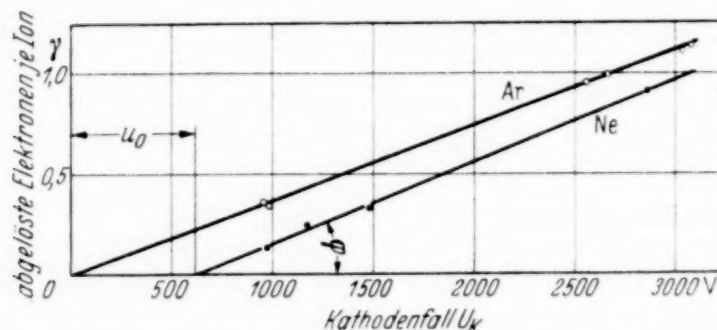


Fig. 3. Die in Ar und Ne von einem Kation abgelöste Zahl von Elektronen bei reiner Mg-Kathode in Abhängigkeit vom Kathodenfall.

Dann wurde das H_2 durch Sauerstoff ersetzt, so daß eine MgO-Schicht entstand. Darauf wurde die MgO-Kathode mit H_2 -Glimmentladung belastet.

Schließlich wurde die Kathode mit einer verdünnten Lösung von NaOH abgewischt. Nachdem die sehr dünne Flüssigkeitsschicht eingetrocknet war, wurde diese Kathode erst in O_2 , dann in H_2 eingeschaltet. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 1 und Fig. 3 zusammengestellt.

Tabelle 1. Mg-Kathode.

Vorbehandlung	Gas	γ bei 2000 Volt	Vorbehandlung	Gas	γ bei 2000 Volt
Mg rein	Ar	0,75	Mg O	H_2	3,33
Mg-Hydrid	H_2	1,43	Mg O + NaOH	O_2	2,28
Mg O	O_2	2,85	Mg O + NaOH	H_2	2,97

Hiernach tritt die stärkste Elektronenablösung ein, wenn eine MgO-Fläche mit H_2 beschossen wird. NaOH ist nicht besonders wirksam.

III. *Aluminium.* Die gleichen Versuche wie mit Mg wurden auch mit Al ausgeführt.

Tabelle 2.

Oberfläche	Gas	u_0^*	$\operatorname{tg} \varphi \cdot 10^3$	Oberfläche	Gas	u_0^*	$\operatorname{tg} \varphi \cdot 10^3$
Al_2O_3	O_2	505	2,00	Al	He	380	0,33
	H_2	175	1,60		Ne	425	0,483
	N_2	295	1,48		Ar	180	0,323

u_0^* ist der Schnittpunkt der γ -Geraden mit der Abszissenachse, $\operatorname{tg} \varphi$ der Tangens ihres Neigungswinkels.

Tabelle 3. Kalium.

Gas	u_0	$\text{tg } \varphi \cdot 10^3$	Gas	u_0	$\text{tg } \varphi \cdot 10^3$
Ne	65	0,261	Ar	170	0,417

Die Ergebnisse sind typisch die gleichen. Fig. 4 zeigt das Absinken von γ durch Wegtrommeln der Al_2O_3 -Schicht. Tabelle 2 enthält u_0 und

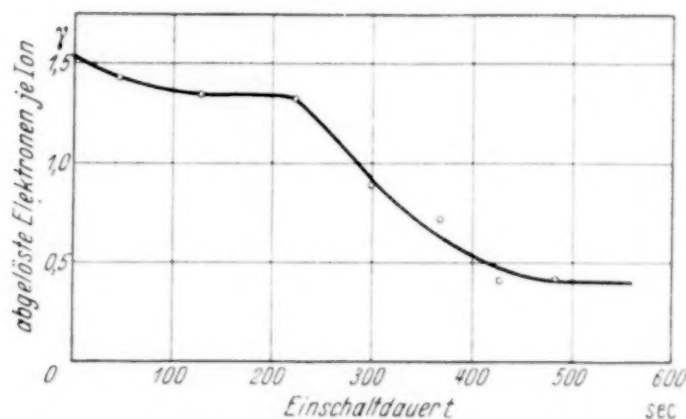


Fig. 4. Die in H_2 von einem Kation abgelöste Zahl von Elektronen bei einer Al_2O_3 -Kathode in Abhängigkeit von der Einschaltungsdauer.

$\text{tg } \varphi$ für Al_2O_3 und reines Al. Hier ist die Elektronenablösung an Al_2O_3 in Sauerstoff am größten. Die γ -Werte sind bei reinem Al erstaunlich klein.

IV. Kalium. Kalium wurde im Vakuum in ein Glasrohr von 4 mm lichter Weite hineindestilliert. Von diesem Rohr wurde ein passendes Stück in einen kleinen elektrischen Ofen gebracht, der sich auf dem Boden des Entladungsgefäßes mit der Öffnung nach oben befand. Durch langsames Erhitzen bei fortwährendem Pumpen wurde das Kalium gegen die obere als Kathode dienende Elektrode gedampft. Dann wurden zunächst die γ -Kurven für diese reine K-Kathode in den beiden Edelgasen Ne und Ar gemessen. Tabelle 3 enthält die Ergebnisse. Auch hier ergeben sich wieder erstaunlich geringe γ -Werte. Dann wurde durch Einlassen von Wasserstoff das Kalium hydriert. Daß durch ein solches Hydrieren in der Glimmentladung Kaliumphotozellen sehr viel empfindlicher werden, ist bekannt. Dabei ergab sich folgendes:

Tabelle 4. Hydrierung von Kalium durch Glimmentladung in Wasserstoff. Dauer eines Versuchs im Mittel 80 sec, Stromdichte 0.5 mA/cm^2 , $u_0 = 75 \text{ V}$.

Versuchs-Nr.	$\text{tg } \varphi \cdot 10^3$	Versuchs-Nr.	$\text{tg } \varphi \cdot 10^3$
1	1,27	3	0,78
2	0,96	Konstanter Endwert	0,70

Tabelle 4 zeigt, daß die Elektronenablösung infolge von Kationenstoß durch Hydrierung um so mehr vergrößert wird, je dünner die hydrierte Schicht ist. Die günstigste Hydrierungszeit liegt bei den angegebenen Versuchen offenbar noch unterhalb der Dauer des ersten Versuchs.

V. Kupfer, Eisen, Silber, Platin. Fig. 5 zeigt die γ -Kurve des Kupfers in O_2 und in Ar. Sie zeigt, daß bis 1700 Volt die O_2 -Kurve viel steiler ver-

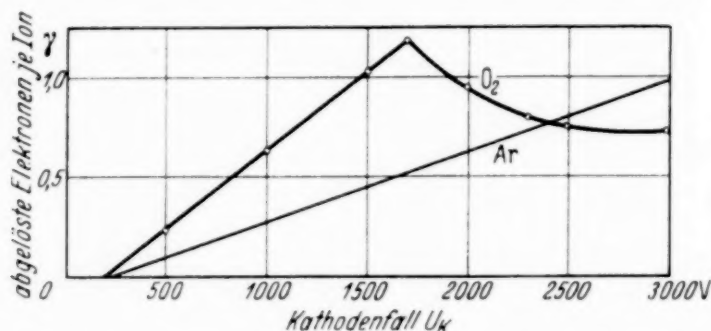


Fig. 5. Die in O_2 und Ar von einem Kation abgelöste Zahl von Elektronen bei einer Cu-Kathode in Abhängigkeit vom Kathodenfall.

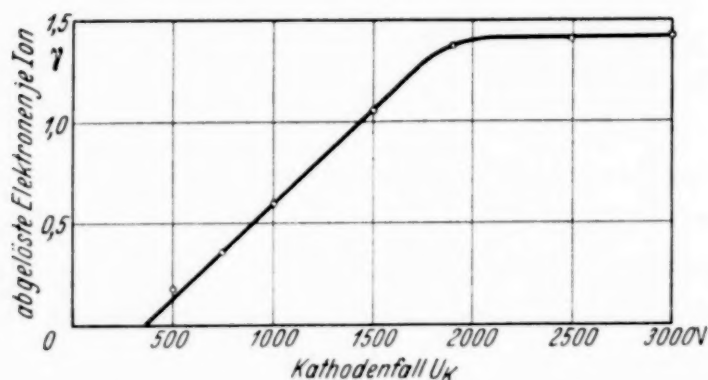


Fig. 6. Die in O_2 von einem Kation abgelöste Zahl von Elektronen bei einer Fe-Kathode in Abhängigkeit vom Kathodenfall.

läuft als die Ar-Kurve. Nach dem Bisherigen haben wir also anzunehmen, daß bis zu dieser Spannung die Kupferkathode von einer Oxydschicht bedeckt ist, die γ vergrößert. Diese Schicht wird einerseits dauernd, wenn auch langsam durch Kathodenzerstäubung beseitigt, andererseits durch Oxydation neu gebildet. Offenbar überwiegt oberhalb von 1700 Volt die Zerstäubung. Sie beseitigt die Schicht schneller, als sie sich nachbilden kann, ein Teil der aufprallenden positiven Ionen trifft auf eine Cu-Fläche, statt auf eine CuO-Fläche, und γ sinkt auf die geringen, dem reinen Metall entsprechenden Werte. Das ist verständlich, wenn bedacht wird, daß nach den Versuchen über den Umfang der Kathodenzerstäubung bei Spannungen von 2000 Volt und mehr jedes aufprallende positive Ion eine ganze Anzahl Cu-Atome zur Verdampfung bringt. Eisen verhält sich völlig analog, wie Fig. 6 zeigt. Der Knickpunkt der γ -Kurve, oberhalb dessen die Oxydschicht nicht mehr beständig ist, liegt hier bei 1800 Volt.

Für Pt werden die Versuche zusammen mit Untersuchungen über die Oxydation des Pt in der Gasphase an anderer Stelle veröffentlicht¹⁾. Auch Pt ist nicht nur in einer Sauerstoff-Glimmentladung, sondern auch beim Lagern an der Luft von einer Oxydschicht bedeckt, die bei 1500 Volt Kathodenfall zu verschwinden beginnt. Dagegen konnte bei Silber in Sauerstoff keinerlei Anzeichen für eine derartige Oxydschicht gefunden werden. Auch in der Gasphase verbindet sich Silber nicht mit Sauerstoff.

Folgen der beobachteten Erscheinungen für den normalen Kathodenfall. In der Literatur finden sich gelegentlich sehr pessimistische Äußerungen über die Reproduzierbarkeit der Messungen des normalen Kathodenfalls. Das scheint nach dem Vorstehenden durchaus verständlich.

Erstens genügen Monoschichten auf der Kathode bereits, um ihre elektrischen Eigenschaften weitgehend zu verändern. Zweitens zerstäuben derartige Reaktionsschichten schon bei hohen anomalem Kathodenfall nur sehr langsam. Beim vergleichsweise sehr geringen normalen Kathodenfall in Verbindung mit dem vergleichsweise hohen Gasdruck ist ihre Zerstäubungsgeschwindigkeit fast Null. Dagegen bilden sie sich recht lebhaft. Selbst Pt ist von einer Oxydschicht bedeckt, sobald Sauerstoff zugegen ist.

Um eine Monooxydschicht auf einer Kathode von 100 cm² Oberfläche zu bilden, sind der Größenordnung nach etwa $3 \cdot 10^{-7}$ g Sauerstoff erforderlich. Sie würden in einem Entladungsgefäß von 5 Liter Inhalt einen Partialdruck von $3,2 \cdot 10^{-5}$ Torr erzeugen. Soll also mit Sicherheit die Bildung einer Monooxydschicht z. B. auf Pt verhindert werden, so muß das benutzte Gas von vielleicht 1 Torr Druck weniger als drei hundertstel Promille O₂ enthalten.

Es liegt nahe anzunehmen, daß das in einem Falle gelingt, im anderen nicht, und daher die „unerklärlichen“ Abweichungen in den Messungen des normalen Kathodenfalls kommen, die unter anscheinend völlig gleichen Bedingungen angestellt worden waren.

Für die Durchführung der Versuche hat uns die Deutsche Forschungsgemeinschaft sowohl die erforderlichen Meßapparate, wie auch die Mittel zum Zusammenbau der Apparate zur Verfügung gestellt. Die Gesellschaft für Lindes Eismaschinen, Höllriegelskreuth b. München, schenkte uns die Edelgase. Die Platinschmelze Siebert, Hanau, unterstützte uns in besonders großzügiger Weise durch Überlassung einer Silberplatte von 21 cm Durchmesser und 5 mm Dicke und einer beiderseits mit Pt plattierten Kupferplatte gleicher Größe. Ihnen allen möchten wir auch an dieser Stelle herzlichst danken.

¹⁾ ZS. f. Elektrochem. (im Druck).

Autorenregister.

- Ardenne, Manfred von. Die Grenzen für das Auflösungsvermögen des Elektronenmikroskops. S. 338.
- Asmus, Erik. Versuche zur Falkenhagenschen Theorie der Zähigkeit verdünnter wässriger Lösungen starker Elektrolyte. S. 491.
- Betz, Hans s. Güntherschulze, A.
- Bluschke, Heinz s. Matossi, Frank.
- Borgnis, F. Feste Dielektrika im elektrischen Wechselfeld. S. 107.
- Boros, J. Ionenleitung in dünnen NaCl-Schichten. S. 162.
- Bosshard, W. und Busch, G. Dämpfung piezoelektrischer Schwingungen. S. 195.
- Brandt, Helmut. Untersuchungen über die künstliche Aktivität des Radio-Aluminiums (^{22}Al) und des Radio-Chlors (^{34}Cl). S. 726.
- Brüche, E. und Recknagel, A. Über die „Phasenfokussierung“ bei der Elektronenbewegung in schnellveränderlichen elektrischen Feldern. S. 459.
- Busch, G. s. Bosshard, W.
- Czerny, M. und Mollet, P. Neue Versuche zur Photographie im Ultravioletten. S. 85.
- Datt, B. Über eine Klasse von Lösungen der Gravitationsgleichungen der Relativität. S. 314.
- Döring, W. Über das Anwachsen der Ummagnetisierungskeime bei großen Barkhausen-Sprüngen. S. 137.
- Egelhaaf, H. Die Zähleigenschaften von ausgeheizten Zählrohren mit reiner Wasserstofffüllung. S. 19.
- Fischer, Heinz. Ein Beitrag zur Frage der Selbstbestäubung der Kathode in der Glimmentladung. S. 500.
- Fleischmann, R. s. Norling, F.
- Flügge, S. Wirkungsquerschnitte bei Reaktionen zwischen sehr leichten Atomkernen. S. 545.
- Gailer, Karl. Über die wechselseitige Lichtanregung bei den Atomstößen He bzw. H auf Be, Mg, Ca, Sr, Ba. S. 580.
- Geiger, H. und Zeiller, O. Das Verhältnis von Elektronen zu Photonen bei einem kosmischen Strahlenschauer. S. 212.
- Gollnow, H. s. Schüler, H.
- Gombás, Paul. Zur Bestimmung der Verteilung der Metallelektronen in Alkalimetallen. S. 509.
- Gross, B. Zum Verlauf des Einsatzstromes im anomalen Dielektrikum. S. 598.
- Grundström, B. und Valberg, P. Das Bandenspektrum des Thalliumhydrids I. S. 326.
- Güntherschulze, A. und Betz, Hans. Die Elektronenablösung durch den Aufprall der positiven Ionen auf die Kathode einer Glimmentladung. II. Der Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit der Kathode. S. 780.
- Gwinner, E. Die $L\alpha$ - und $L\beta$ -Linien der Elemente 32 Ge bis 26 Fe und ihrer Verbindungen und Legierungen. S. 523.
- Hauk, Viktor s. Herzog, Richard.
- Hermann, H. Quantenmagnetische Berechnung des Elektronenhalbmessers. S. 218.
- Eine Einschränkung eines Satzes der relativistischen Stoßmechanik. S. 223.
- Herzog, Richard und Hauk, Viktor. Elektronenoptische Theorie der derzeit in Verwendung stehenden Präzisionsmassenspektrographen. S. 609.

- Hettner, G. und E. und Pohlman, R.
Dielektrizitätskonstante und dielektrische Verluste des festen Chlorwasserstoffes in der Umgebung seines Umwandlungspunktes. S. 45.
- Heyden, Maria und Kopfermann, Hans. Über die Kernspinänderung beim radioaktiven β -Zerfallsprozeß Rb 87 \rightarrow Sr 87. S. 232.
- und Ritschl, Rudolf. Über das Kernmoment des Aluminiums. S. 739.
- Hiedemann, E. Versuche zur Nath-Muellerschen Theorie der Beugung von Licht an schwingenden Festkörpern. S. 592.
- Hilsch, R. und Pohl, R. W. Eine quantitative Behandlung der stationären lichtelektrischen Primär- und Sekundärströme in Kristallen, erläutert am KH-KBr-Mischkristall als Halbleitermodell. S. 55.
- Hohls, H. W. s. Valentiner, S.
- Jordan, P. Bemerkung zu der Arbeit von H. Ostertag: „Ein neuer physikalischer Raum“. S. 544.
- Khol, Franz. Eine Methode zur Bestimmung der elastischen Konstanten. S. 225.
- Knauer, Friedrich. Die Diffusion thermischer Neutronen in wässrigen Lösungen von Cadmiumnitrat. S. 153.
- Kochendörfer, Albert. Theorie der Kristallplastizität. S. 244.
- König, Hans. Die diamagnetischen Polarisierbarkeiten der Benzolmolekel. S. 391.
- Kopfermann, Hans s. Heyden, Maria.
- Kotecki, Alojzy. Lichtanregung durch Korpuskeln von kleiner Geschwindigkeit. S. 640.
- Lindholm, Einar. Über das Spektrum von HCN im photographischen Ultrarot. S. 454.
- London, F. Bemerkungen zu einer Arbeit von Bopp über Supraleitung. S. 542.
- Lyshede, J. M. und Madsen, J. C. Experimentelle Untersuchungen über die Dauer von Zählrohrstößen. S. 777.
- Madsen, J. C. s. Lyshede, J. M.
- Mahl, H. Elektronenoptische Beobachtung der Ionen- und Elektronenemission von drahtförmigen Emissionsquellen. S. 771.
- March, Arthur. Die Frage nach der Existenz einer kleinsten Wellenlänge. S. 128.
- Matossi, Frank und Bluschke, Heinz. Das ultrarote Reflexionsspektrum von Gläsern. S. 295.
- Michalke, Heinrich. Quantitative Untersuchungen der Polarisierung der Raman-Linien von Kristallen. S. 748.
- Mollet, P. s. Czerny, M.
- Mrozowski, S. Über die Hyperfeinstruktur der verbotenen Quecksilberlinie 2655,8 Å ($6^3P_0 - 6^1S_0$). S. 204.
- Müller, Erwin W. Weitere Beobachtungen mit dem Feldelektronenmikroskop. S. 668.
- Mühlenpfordt, J. Über die Feldelektronenemission an dünnen Isolatorschichten vom Typus Al—Al₂O₃—Cs₂O. S. 698.
- Murakawa, K. Über das Spektrum Hg I. S. 168.
- Norling, F. und Fleischmann, R. Über die Absorption von langsamen Neutronen in Bor und Lithium und das $1/v$ -Gesetz. S. 483.
- Olsson, E. Die Prädissoziation des Schwefels. S. 40.
- Die Prädissoziation isotoper Moleküle. S. 322.
- Ostertag, Hermann. Ein neuer physikalischer Raum. S. 200.
- Perucca, Eligio. Sind neue Verbesserungen im Bau von Elektrometern noch möglich? S. 635.
- Piekara, Arcadius. Zur Existenz der zwischenmolekularen Kopplung zweiter Art in Flüssigkeiten. S. 395.
- Pohl, R. W. s. Hilsch, R.
- Pohlmann, R. s. Hettner, G. und E.
- Recknagel, A. s. Brüche, E.
- Reinsberg, C. Zur Winkelverteilung von Kerntrümmern. S. 189.
- Ritschl, Rudolf s. Heyden, Maria.

- Rogowski, W. und Wallraff, A. Zündung und Zündspannungsänderung. S. 1.
- Rompe, R. und Schön, M. Über die Deutung der Charakteristik der positiven Säule der Niederdruckentladung aus den Einzelprozessen. S. 265.
- und Schulz, P. Die Breite der Spektrallinien in der Quecksilberhochdruckentladung. S. 654.
- Rothschild, Siegfried. Über die Emissionsspektren der Zinksulfidphosphore sowie über die Wirkung von Cadmiumsulfid auf die Emission der Zinksulfid- und Erdalkalisulfidphosphore. S. 24.
- Salceanu, Constantin. Magnetisch neutrale Lösungen. S. 439.
- Sanner, V. H. Über den Widerstand eines Vakuumfunktens. S. 288.
- Seifen, N. Eine Präzisionsmethode hoher Absolutgenauigkeit zur Bestimmung der Ultraschallgeschwindigkeiten in Flüssigkeiten. S. 681.
- Selényi, P. Herstellung und Eigenschaften weitwinkliger optischer Interferenzerscheinungen. S. 401.
- Siedentopf, H. Mikroskopische Beobachtungen an Strichgittern mit periodischen Teilungsfehlern. II. S. 279.
- Sittkus, Albert. Die Absorption der Ultrastrahlung in verschiedenen Materialien, gemessen mit Zählrohrkoinzidenzen. S. 421.
- Stuhlinger, E. Das Ionisierungsvermögen kosmischer Ultrastrahlen. S. 444.
- Schade, R. Über die stromdichtebegünstigte Entladung. S. 353.
- Schön, M. s. Rompe, R.
- Schmidt, Th. Die magnetischen Momente von $^{151}_{63}\text{Eu}$, $^{153}_{63}\text{Eu}$, $^{185}_{75}\text{Re}$, $^{187}_{75}\text{Re}$, $^{79}_{35}\text{Br}$, $^{81}_{35}\text{Br}$. S. 408.
- Schmolke, H. Wird das Wärmetheorem von Nernst ungültig, wenn der absolute Nullpunkt erreichbar ist? S. 183.
- Schüler, H. und Gollnow, H. Über die Verteilung der Rotationszustände bei einem Elementarprozeß der Molekülbildung (keine Boltzmann-Verteilung) und die Änderung der relativen Übergangswahrscheinlichkeit. S. 714.
- Schulz, P. s. Rompe, R.
- Valberg, P. s. Grundström, B.
- Valentiner, S. und Hohls, H. W. Oberflächenspannungen von Alkohol-Wasser-Mischungen. S. 101.
- Vinzelberg, Bernhard. Untersuchungen über die Druckabhängigkeit und über Sekundäreffekte der Ionisation durch Ultrastrahlung. S. 171.
- Walcher, W. Über einen Massenspektrographen hoher Intensität und die Trennung der Rubidiumisotope. S. 376.
- Wallraff, A. s. Rogowski, W.
- Zeiller, O. s. Geiger, H.

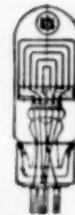


STABILISATOR

mit Gleichrichter-Gerät oder -Maschine gibt eine Spannung, konstant bis auf:
 $\pm 0,1\%$ bei $\pm 10\%$ Netzschwankungen, einige $\%$ zwischen Leerlauf und Vollast,
 $0,02\%$ beträgt nur die Abhängigkeit der Teilspannungen voneinander
 Trägheitslose Regelung durch Glimmentladung
 Eigenverbrauch: Einige Milliampère

Technische Unterlagen sendet auf Wunsch kostenlos:

STABILOVOLT G. m. b. H., Berlin SW 68, Wilhelmstr. 130



Methoden der mathematischen Physik

Von

R. Courant

Professor an der New York University
und

D. Hilbert

ord. Professor der Mathematik
an der Universität Göttingen

Zweiter Band

(„Die Grundlehren der mathematischen
Wissenschaften“, Band XLVIII)

Mit 57 Abbildungen. XVI, 549 Seiten.
1937. RM 38.-; gebunden RM 39.80

VERLAG VON JULIUS SPRINGER
IN BERLIN

Maßstäbe

auf Glas u. jedem anderen Material
in größter Präzision

Okularmikrometer, Objekt-
mikrometer, Stufenmikrometer,
Beugungsgitter, Strichplatten
für Fernrohre, Fadenkreuze,
Distanzkreuze

Über 30jährige Erfahrung in der Herstellung
von Spezialteilungen nach jeder Angabe

Albert Saß
Berlin-Steglitz

Filandastraße 32 - Fernsprecher 72 48 30

Soeben erschien: **Einführung in die Technische Schwingungslehre**
In drei Bänden

Von Dr.-Ing. habil. **Karl Klotter**, Dozent an der Technischen Hochschule Karlsruhe
Erster Band. **Einfache Schwinger**

Mit 208 Abbildungen im Text. VIII, 206 Seiten. 1938. RM 18.-; gebunden RM 19.80

VERLAG VON JULIUS SPRINGER IN BERLIN

Reinstes Dioxan (garantiert 99,6%, aldehydfrei, Schmelzpunkt:
11.60°, DK 2.23, hergestellt nach einem patentrechtlich geschützten Verfahren) —
Eich- und Normalsubstanz für die Messung von **Dielektrizitätskonstanten**
 und **dielektrischen Verlusten** (vgl. W. Hackel, Ann. d. Phys. 29, 67, 1937)
 liefert in allgemein anerkannter Güte das **DIELKOMETER-Laboratorium**,
Haardt & Co. A.-G., Berlin-Südende, Mariendorfer Str. 29, Ruf 79 66 66

Neophanglas

wegen seiner Farbkontraststeigerung ein her-
vorragendes Filter für

Beobachtungsgeräte

Angebote u. Literatur

Auergesellschaft A.-G., Berlin N 65